T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEĞİŞİK SCHİFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice KORKMAZ

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Mart-2017
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Hatice KORKMAZ

Tarih:06.03.2017

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK SCHİFF BAZLARI VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice KORKMAZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN

2017, 66

Jüri
Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Asimetrik Schiff bazlarının metal kompleksleri Zn (II), Ni (II), Cu (II) ve Pb (II) ile sentezlenmiştir. Asimetrik Schiff bazı 1,2-fenilendiamin, 4-metil-1,2-fenilendiamin, 2-hidroksi-1-napthaldehyde ve bifenil-4-karbaldehid kondensasyonu ile elde edilmiştir. Schiff Bazlı ligandlar ve bunların metal kompleksleri TG / DTG, FT-IR, ^{1}H NMR, UV-Vis, ESR, toz XRD, elementel analiz, manyetik momenti ve floresan çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Schiff bazlı ligand ve bunların metal komplekslerinin termal analizi 30-900 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Termal analiz birden fazla adımda termal ayrışma ve ardından metal kompleksleri için yüksek bir stabilite göstermektedir. ESR spektrum verileri M-L bağlarının kovalent karakterli olduğunu gösterir. Toz XRD çalışmaları sonucunda, Co (II) ve Cu (II) kompleksleri amorf, Ni (II) ve Zn (II) kompleksleri ise kristaldir.

Anahtar Kelimeler: Asimetrik Schiff bazı, ESR, Metal kompleksleri, Termal analiz, XRD

ABSTRACT

MS THESIS

DIFFERENT SYNTHESIS OF SCHIFF BASE METAL COMPLEXES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES

Hatice KORKMAZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY
Advisor: Ass. Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN

2017, 66

Jury
Assoc. Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
Assoc. Prof. Dr.Nuriye KOÇAK

The metal complexes of Zn(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) with unsymmetrical Schiff bases were synthesized. The unsymmetrical Schiff base was obtained with the condensation of 1,2-phenylenediamine, 4-methyl-1,2-phenylenediamine, 2-hydroxy-1-napthaldehyde and biphenyl-4-carbaldehyde. The Schiff base ligands and their metal complexes were characterized by TG/DTG, FT-IR, ^{1}H NMR, UV–Vis, ESR, powder XRD, elemental analysis, magnetic moment and fluorescence studies. The thermal analysis of the Schiff base ligands and their metal complexes was carried out from 30-900 ^{o}C. The thermal analyses suggest high stability for metal complexes followed by thermal decomposition in multiple steps. The ESR spectral data shows the covalent character of M-L bonds. The powder XRD studies indicate that Co(II) and Cu(II) complexes are amorphous, while Ni(II) and Zn(II) complexes are crystalline.

Keywords: Unsymmetrical Schiff base, Metal complexes, ESR, XRD, Thermal analysis

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç.Dr.Mustafa ŞAHİN danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam, Sayın Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN'e sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, Laboratuar çalışmalarım süresince büyük desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden ve deneyimlerinden yararlandığım Sayın Doç.Dr. Özlem ŞAHİN'e ve Sayın Doç. Dr. Nuriye KOÇAK'a da teşekkür ederim.

Her türlü imkanlarından yararlandığım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığına, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma, Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Maddi ve manevi fedakarlıkları ile bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan aileme, eğitim ve tez çalışmalarım süresince sabırla her zaman yanımda olan, her türlü desteği esirgemeyen arkadaşlarım Burcu Dilyüz KARAMAN, Sevil ÇAN GÜLEÇ, Havvanur ALTUN BİNİCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hatice KORKMAZ
KONYA-2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

GİRİŞ **1**

2.GENEL BİLGİLER **2**

2.1. Schiff Bazları 2
2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi 2
2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması 3
2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri 3
2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri 4
2.1.5. Schiff Bazlarının Sentezi 8
2.1.6. Schiff Bazlarında Tautomeri 10
2.1.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası 11
2.1.8. Ligand Olarak Schiff Bazları ve Kompleksleri 12
2.2. Analiz Yöntemleri 15
2.2.1. Elementel Analiz 15
2.2.2. İnfrared Spektroskopisi (IR) 15
2.2.3. Termal Analiz ve Uygulama Alanları 15

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **17**

3.1.Çalışmanın Amacı 22

4. MATERYAL VE YÖNTEM **23**

4.1.Materyal 23
4.1.1. Kullanılan kimyasallar 23
4.1.2. Kullanılan cihazlar 24
4.2.Metot 24
4.2.1.Schiff Bazlarının Sentezi 24

4.2.2. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi 26
4.2.3 Spektroskopik Ölçümler 27

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **28**

5.1. Elementel Analiz ve fiziksel bulguların değerlendirilmesi 28
5.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi 29

5.3 Manyetik Özellikleri 31
5.4 Absorpsiyon ve ^{1}H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi 31
5.5 Fluoresans Spektrumlarının Değerlendirilmesi 35
5.6. Powder XRD Çalışmaları Değerlendirilmesi 38
5.7. ESR Çalışmaları Değerlendirilmesi 40
5.8. Termal Analiz Çalışmaları Değerlendirilmesi 43
5.9.Anti kanserojen Özelliklerinin İncelenmesi 47

6. SONUÇLAR 49

7.KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: yüzde
m	: meta yönlendirici
o	: orto yönlendirici
p	: para yönlendirici
α	: alfa
β	: beta
σ	: sigma
δ	: delta
λ	: lambda
γ	: gama
π	: pi bağı

Kısaltmalar

µg	: Mikrogram
C-NMR	: ^{13}C Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
H-NMR	: ^{1}H Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi
Ac	: Asetat
BM	: Bohr Manyetizma
Dia	: Diamanyetik
DMF	: Dimetil Formamit
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DNA	: Deoksiribonükleik Asit
e.n.	: Erime Noktası
en	: Etilendiamin
ESR	: Elektron Spin Rezonans
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
g	: Gram
HL1	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (1,2-fenilendiamin)]
HL1A	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(1,2-fenilendiamin]
HL2	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden) (4-metil-o-fenilendiamin)]
HL2A	: [N-(2-hidroksi-1-naftaldehitden),N'-(9-antrasenaldehitden)(4-metil-o-fenilendiamin)]
IR	: Refraktif indeks
M	: Molar
mg	: Miligram
MIC	: Minimum İnhibitör Konsantrasyon
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
nm	: Nanometre
^{o}C	: Derece Santigrat

pH : Hidrojen konsantrasyonunun kologaritması
Pn : Propilendiamin
ppm : mg/litre
UV-Vis : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD : X-Ray Difraksiyon
μeff : Etkili Manyetik Momenti
σp : Orantılılık sınırı

GİRİŞ

Kimyanın gelişimi, uzunca bir süreç sonunda gerçekleşmiştir. Kimya kelimesi, kimyanın modern bir bilim olmadan önceki haline karşılık gelen simya ile aynı kökenli olduğu düşünülmektedir. Simya sözcüğünün'de Arapça "Alkimia" sözcüğünden türetildiği düşünülmektedir. "Al" Arapçada belirli bir takı, "Kimia" ise Eski Mısır dilinde "Chem" ya da Yunanca "Chyma" sözcüklerinden geldiği yönündeki görüşler hakimdir. Kimya olarak nitelendirilebilecek uğraşın köklerinin, metallerin üretilmeye başlandığı, yaklaşık M.Ö. 3000 yıllarına kadar götürülmesi mümkündür. Bu süreç simyanın başlangıcına kadar olan dönem olarak da düşünülebilir. Bu dönemde yapılan işlem ve üretimler tamamen deneme-yanılmaya dayalıdır. Maddeden, altın elde etmek için yapılan çalışmalara simya, simya ile uğraşan kişilere'de simyacı denir (Atalay, 2012).

Koordinasyon bileşikleri ile ilgili ilk bilimsel anlamdaki çalışmalar A. Werner tarafından yapılmıştır (Bekaroğlu, 1972). Werner'in koordinasyon bileşiklerini açıklamaktaki başarısı, elektrolitik ayrışma ve yapı ilkeleri kuramını uygulamasından kaynaklanmaktadır. Koordinasyon bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalar 1950 li yıllardan sonra daha da artmıştır. Özellikle koordinasyon bileşiklerinin; endüstride, ilaç sanayisinde, tıpta, polimer teknolojisinde, boya sanayisinde, biyolojik olayların analizinde ve suların sertliğinin giderilmesi gibi pek çok alanda kullanılması bu alana dikkatleri çekmiştir (**Metzler**, 1952; Bekaroğlu, 1972; Black, 1973; Pesavento ve Soldi, 1983; Serindağ, 2009). 1990-1997 yılları arasında Avrupa Bilim Kurulu tarafından 'Biyolojik Sistemlerde Metal Kimyası' başlıklı bir programın başlatılması ve 'biyolojik inorganikler' çalışmalarının desteklenmesiyle bu alanda yapılan çalışmalar özellikle kompleks bileşikler ve bunların biyolojik aktifliklerinin çalışılması yönünde ilerlemiştir (Serindağ, 2009).

Bu çalışmada Schiff bazları ve metal komplekslerinin senteziyle ilgili birçok literatürden yararlanılmış ve onların ışığında yeni Schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Bu çalışmada 1,2-fenilendiamin, 4-metil-1,2-fenilendiamin, 2-hidroksi-1-napthaldehyde ve bifenil 4- karbaldehid kondansasyonu tepkimesinden 2 tane ligand ve bu ligandların Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} ve Zn^{+2} metalleri ile de 8 tane yeni Schiff bazı kompleksi sentezlenmiştir. Sentezlenen ligand ve komplekslerin yapıları TG / DTG, FT-IR, ^{1}H NMR, UV-Vis, ESR, toz XRD, element analizi, manyetik momenti ve floresan çalışmaları ile karakterize edilmiştir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Schiff Bazları

2.1.1. Schiff Bazlarının Tarihçesi

İlk kez Hugo Schiff tarafından 1864 yılında, bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir. Bu bileşiklerin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Schiff bazları, aminotiyoller, aminofenoller, amino asitler ve aminoalkollere, asetil aseton veya salisilaldehit katılmasıyla türetilebilir (Şener, 1999) Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N) olarak da bilinir ve bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı olan 4, 5 ve 6 koordinasyonlu kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970,). Schiff bazları $RCH=NR_1$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R_1 alkil veya aril sübstitüentleridir. Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan *N*-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan *N*-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdırlar. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdırlar (Oskay, 1990). Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım sahası oldukça geniştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyel aktivitelerinin olduğu Mn ve Ru şelatlarının özel koşullar altında suyun fotolizini katalizlediği, Fe(II) iyonunun Schiff bazı şelatları katalizör olarak katodik oksijen indirgenmesinde başarı ile kullanılabildiği tespit edilmiştir (Birbiçer, 1998; Kurşunlu, 2008).

Koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligandlardan biride Schiff bazlarıdır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur. Oluşan bu Schiff bazları kompleks hazırlamada kullanılan önemli gruplardır. Halen bilinen ligandların sayısı oldukça fazla olmasına rağmen metal ile birleşebilen donör atomların sayısı azdır. Bunların en çok bilinenleri ve geniş ölçüde incelenmiş olanları azot, oksijen ve kükürttür (Li ve Chang, 1990).

2.1.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

Adını Hugo Schiff'den alan Schiff bazları, karbon-azot çift bağı içeren fonksiyonel bir gruptur. Bu azot atomuna genelde bir alkil ya da aril grubu bağlıdır. Schiff bazları genellikle $R_1R_2C=NR_3$ formülüyle gösterilmektedir. R_3 grubunun aril ya da alkil grubu olması durumunda Schiff bazı kararlılık kazanmaktadır (Forman, 1964).

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri arasında salisilaldehit ve türevleri, β-diketonlar, fenonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetiln piridin, 4-propanoil pirazolen, diformil fenol ve piruvik asit bulunmaktadır. Amin bileşikleri olarak diaminler, aminopirinler, alkil aminler ve amino asitler kullanılmaktadır (Forman, 1964).

2.1.3. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Schiff bazları, genellikle renkli ve saydam katılardır. Azot atomunda hidrojen atomu içermedikleri için Schiff bazları kararlı yapıdadır. Salisilaldimin bileşiğinin *o*-pozisyonundaki hidroksil grubunun protonunun ayrılması sonucu oksijen üzerindeki negatif yük anyonik bir uç meydana getirir. Bu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkasıyla kısmi bir çift bağ özelliği göstererek rezonansa girmesinden dolayı halkayı elektronca zenginleştirir. Bu durum, aromatik halka üzerinde elektron veren veya çeken sübstitüentleri de rezonans nedeniyle etkiler. Bu nedenle bir elektron çifti bulunan azot üzerinde de negatif yük birikimi oluşur (Öztürk, 1998; Akkuş, 1999).

Karbon-azot çift bağı etrafındaki dönmenin karbon-karbon çift bağındakine göre kolay olduğu için stereoizomerler birbirine dönüşebilir. Bunun sebebi ise; daha elektronegatif olan azotun azometin bağında polarizasyona neden olmasıdır. Fakat Schiff bazlarının stereoizomerlerinin aralarında çok az enerji farkı olması nedeniyle birkaç istisna dışında izole edebilmesi mümkün değildir. Eğer azometin grubundaki azot atomunda elektronegatif bir bağlı ise (oksimler ve hidrazonlardaki gibi) elektronegatif grup azot atomunun negatif yüklerini karbona doğru iter. Bu durum polarizasyonun azalmasına, dolayısıyla kovalent çift bağ karakterinin artmasına neden olur. Azot atomunda elektronegatif bir grubun bulunması durumunda azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığı azalır ve bu yapıda bulunan stereoizomerler izole edilebilirler (Akkuş, 1999).

2.1.4. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, imin grubuna bağlı olan sübstitüentlere göre değişen özellikler gösterir. Azometin bileşiğinin kararlılığı, azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğu takdirde artmaktadır. Bu özelliği, azot atomunda hidroksil grubu bulunduran oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonların, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre daha zor hidrolize olması desteklemektedir. Bununla birlikte, Schiff bazları mutlak olarak alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine dönüşürler. Eğer azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Bunun nedeni fenol↔imin, keto↔imin tautomerizmidir (Öztürk, 1998).

Keto-amin halindeki *o*- ve *p*- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Orto ve para metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerde oldukça yavaş hidroliz olmaktadır. Bu bileşikler tautomerleşmezler. Bunlar rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar (Tuna, 2010).

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklı olmalarında sterik etkilerin de rolü vardır. Orto pozisyonunda ki bir sübstitüent *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır (Öztürk, 1998).

Azometin grubu içeren tüm bileşiklerin, bazik özellik göstermelerinin sebebi, azot atomu üzerinde, ortaklanmamış elektron çiftleri ve çift bağın genel elektron verici özelliği nedeniyledir. Bu yapıların bazik özelliği, konjuge katyon oluşturmak için Bronsted-Lowry asitinden bir proton almasıyla, oksijen ya da azot atomuna direk olarak bağlı bir hidrojen atomu içeren hidrojen bağlı bileşik oluşturma eğilimiyle ve koordinasyon bileşiği oluşumunda metal atomuna elektron çifti vererek Lewis bazı olarak davranmasındanda açıkça görülmektedir. Bir bazın gücü, pKa değerinin büyüklüğüyle açıklanmaktadır ve asitlik sabiti, pKa=-logKa formülü kullanılarak hesaplanabilir. Formüldeki Ka, asit çözünme sabitidir ve baz ne kadar güçlüyse pKa değeri'de o kadar büyüktür. Örneğin; amin yapılarının pKa değerleri, birincil ve ikincil amin gruplar için 10-11 arasında değişirken, aril aminler için bu değer 4-5 arasında, amonyağın ise 9.2 civarındadır(Petrucci, 2000).

2.1.4.1. Tuz Oluşumu

Schiff bazları, mineral asitlerle birlikte tuz oluşturabilirler ancak bu tuzların hazırlanması veya su çözeltisi içinde tutulması zordur. Azot atomunda substituenti bulunmayan iminler, bazlarla da tuz oluşturabilirler. İminlerin magnezyum ve lityum tuzları, organometalik reaktiflerle nitrillerlerin reaksiyonu sonucu oluştuğu için iyi bilinmektedir. Ayrıca benzaldimin (PhCH=NH) potasyum amid (KNH_2) ile reaksiyona sokulduğunda potasyum tuzunu oluşturmaktadır (Duman, 2007).



2.1.4.2. Hidroliz

Schiff bazı sentezlemedeki yöntemlerden biri olan, karbonil bileşikleri ve aminlerin reaksiyonunda tüm basamakların tersinir olduğu bilinmektedir. Sonuçta Schiff bazlarının hidroliziyle başlangıç maddelerini elde etmek mümkündür. Hidroliz gerçekleşirken ilk basamakta ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit veya keton ile amine dönüşürler. Hidroliz reaksiyonun hızı $[H^+]$ ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonlarının genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleştiği söylenebilir (Duman, 2007).



2.1.4.3. Aminlerin Katılması

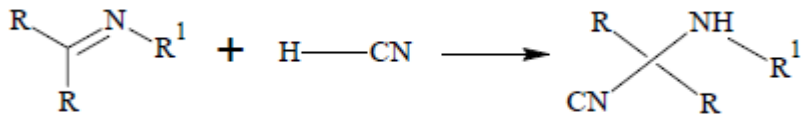
Primer aminlerle Schiff bazlarının reaksiyonu genellikle yer değiştirme, transalkilidenasyon, ile sonuç verir ve ortamdan bir amin distilasyon ile uzaklaştırılmadığı sürece denge reaksiyonu halinde yürür. Sekonder aminler ile Schiff bazları reaksiyon

vermezler. Reaksiyona giren primer aminin bazikliği, yer değiştirme reaksiyonun hızı ile doğru orantılı olarak artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne ihtiyaç yoktur (Duman, 2007).



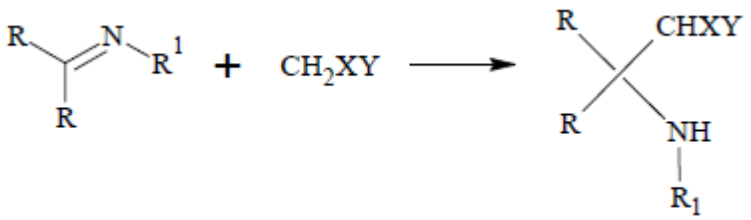
2.1.4.4. Hidrojen Siyanür (HCN) katılması

Schiff bazlarına hidrojen siyanür (HCN) katılması hızlı bir reaksiyondur ve α-amino nitrillerin oluşmasını sağlar. Bu reaksiyon Strecker α-amino asit sentezinin'de temelini oluşturmaktadır (Duman, 2007).



2.1.4.5. Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

Azot atomunu substitue olan Schiff bazlarına, aktif hidrojen bileşiklerinin katılması mekanizması ile karbonil bileşiklerine aktif hidrojen bileşiklerinin katılma mekanizması bibirine benzer ve reaksiyon sonucu ürün olarak amin elde edilir (Duman, 2007).



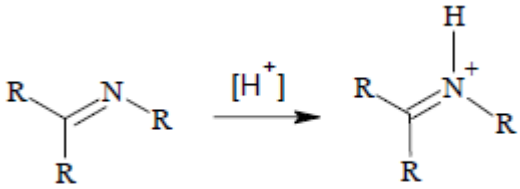
2.1.4.6. Alkilizasyon ve Açilizasyon

Schiff bazları imin tuzları oluşturmak üzere genel alkilizasyon reaktifleri ile reaksiyon verebilirler, ancak bu reaksiyonun hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olması nedeniyle düşüktür. Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekle birlikte, basit açilizasyonun azot atomun substitue olmayan Schiff bazlarında gerçekleştiği bilinmektedir. Bu durumun istisnası ise N-açil imin tuzlarının N-alkil iminlerden oluşmasıdır (Duman, 2007).



2.1.4.7. İndirgenme

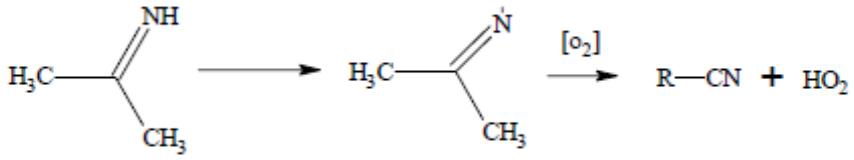
Schiff bazlarının indirgenmesi genellikle sekonder aminlerin oluşumu ile sonuçlanır ve bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur. Bu reaksiyon, katalatik hidrojenasyon, sodyum ve alkol, magnezyum ve magnezyum iyodür, formik asit, merkaptanlar, elektroliz, alüminyum amalgam, sodyum borohidrid, lityum alüminyum hidrit gibi yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilir (Duman, 2007).



2.1.4.8. Yükseltgenme

Aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekleştirilirse kolaylıkla yükseltgenebilirler. Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile kolaylıkla yükseltgenebilir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik

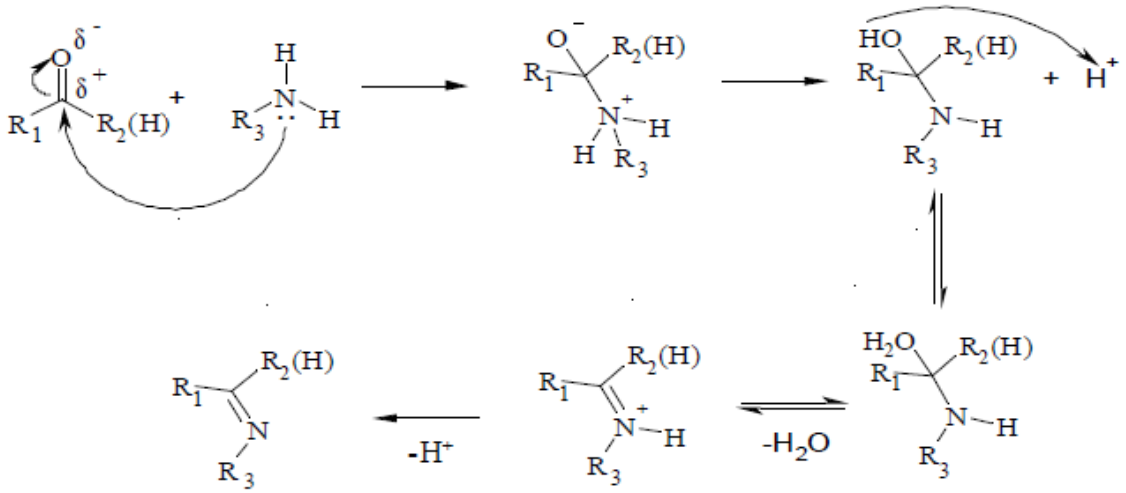
benzonitril oluşur. Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu ile nitrillere yükseltgenebilirler (Duman, 2007).



2.1.5. Schiff Bazlarının Sentezi

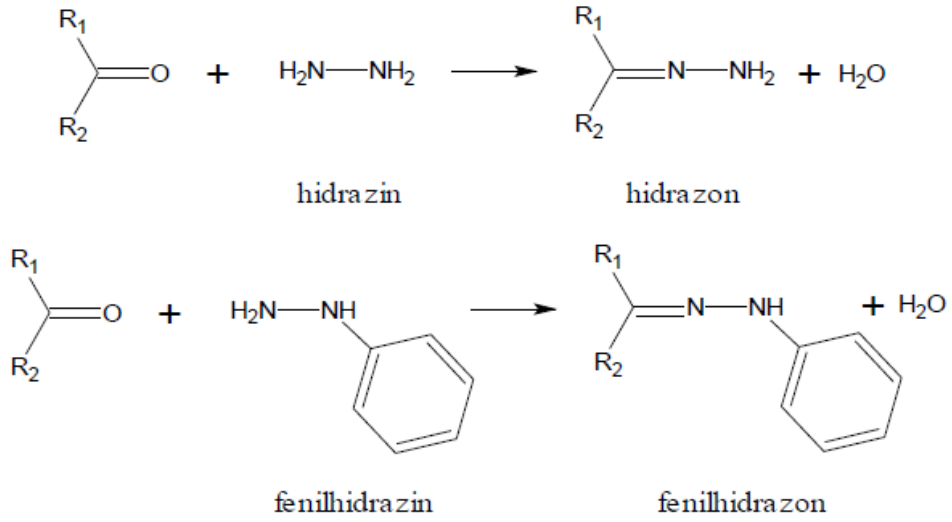
İlk olarak 1864 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazları (Schiff, 1864) primer aminlerin aldehit veya ketonlarla kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur ve karbon-azot çift bağıyla (HC=N) tanımlanırlar (Şekil 2.1).

Aldehitler primer aminlerle kolaylıkla Schiff bazı oluşumu reaksiyonu verirken, ketonlardan Schiff bazı elde etmek oldukça zordur. Özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazı elde etmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gerekmektedir.



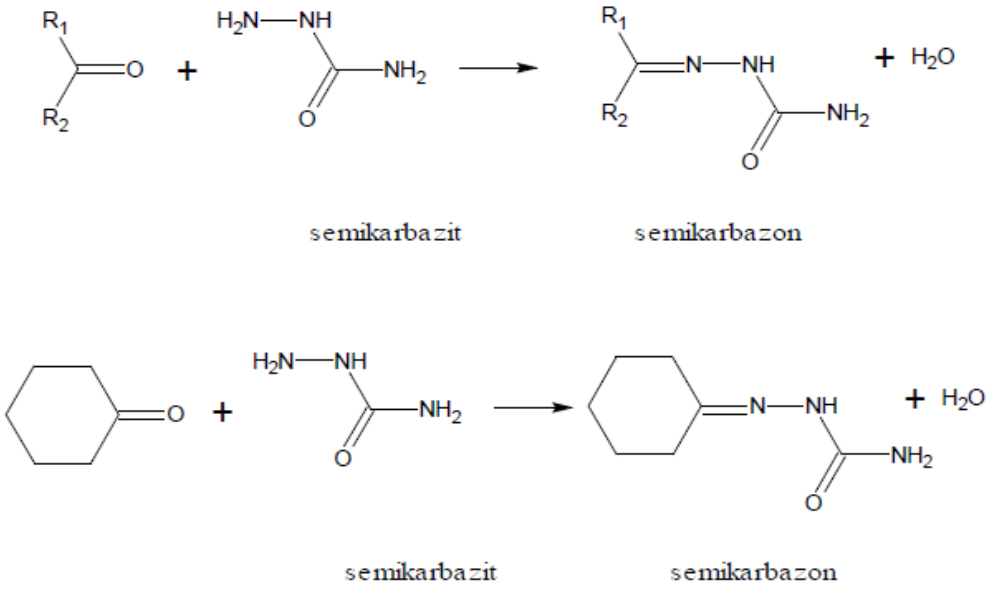
Şekil 2.1. Schiff bazı oluşumunun genel mekanizması

Schiff bazlarının sentezi icin farklı bir yol, aldehit ve ketonların hidrazin ya da fenilhidrazin ile reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyon sonucunda hidrazon ve fenilhidrazonlar oluşur (Şekil 2.2).



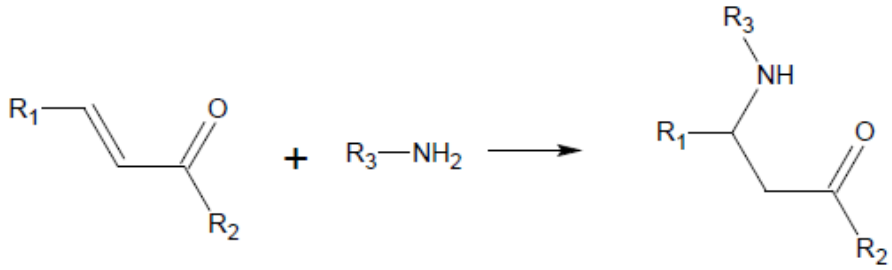
Şekil 2.2. Hidrazin ve fenilhidrazin'lerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu

Aldehitlerin semikarbazitlerle reaksiyonu ile semikarbazon turu Schiff bazları sentezlenebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Semikarbazit'lerin aldehit ve ketonlar ile kondenzasyonu

α-,β-doymamış ketonlar primer aminlerle ve amonyakla azometin bileşiği vermezler. Çift bağa katılma sonucu β amino ketonlar oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. α-,β-doymamış ketonlar primer aminlerle reaksiyonu

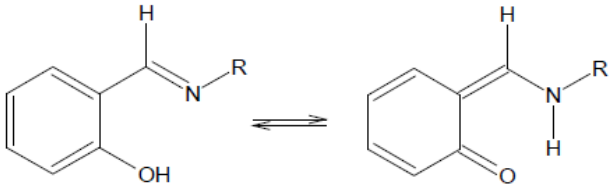
2.1.5.1. Schiff Bazlarının Oluşumuna Etki Eden Faktörler

Bir Schiff bazı reaksiyonunun gercekleşmesi, aminin nükleofilik özelliğinin fazlalığı ile birebir ilişkilidir. Reaksiyonun ilk basamağında (Şekil 2.1) karbokatyona amin bağlanır, ikinci kısımda ise su ayrılması ve imin grubunun oluşumu gozlenir. Bu reaksiyon ortamın pH'sı ile yakından ilişkilidir. Reaksiyonun ilk basamağında ortam cok asidik olursa aminin nükleofilliği azalır ve reaksiyon yavaşlar. Reaksiyonun ikinci basamağında ise duşuk pH hidroksil grubunun protonlanması ile su cıkışını hızlandırmakta dolayısıyla reaksiyonu hızlandırmaktadır. Yapılan calışmalar sonucunda, yaklaşık pH 4'un reaksiyon icin en iyi ortam olduğu bulunmuştur (Erdemir, 2007). Asit katalizi, reaksiyonun hızı uzerinde cok etkindir, bu amacla formik asit (Tas ve ark., 2008), asetik asit vs. kullanılmaktadır.

Reaksiyon sonucunda bir mol su acığa cıkmaktadır. Reaksiyon ortamında suyun bulunması reaksiyonun tepkimeler yonune kaymasına neden olur, bu yuzden calışılacak cozuculerin susuz olması gerekmektedir. Bunun yanısıra reaksiyon ortamında $MgSO_4$ gibi su cıkışını sağlayacak maddelerin eklenmesi Schiff bazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır.

2.1.6. Schiff Bazlarında Tautomeri

Orto-hidroksi grubu iceren aldehitlerden sentezlenen Schiff bazları genellikle cozelti icerisinde molekul ici ve molekuller arası hidrojen bağı yaparak tautomerik dengeleri gosterirler. Literaturde girmiş pek cok tautomerik yapı bulunmaktadır (Basoglu ve ark., 2009).

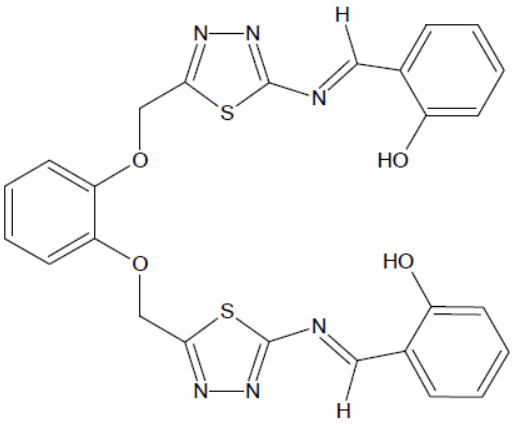


Şekil 2.5. Schiff bazlarında enol-imin keto-amin tautomerisi

2.1.7. Schiff Bazlarının Stereokimyası

Schiff bazlarında C=N ikili bağı donmeyi kısıtladığı icin bağlı grupların yonlenmeleri izomerik formları oluşturur. C=N bağı etrafında donme bağın polarizlenmesinden dolayı C=C bağından daha serbest olduğu icin stereoizomerlerin birbirlerine donuşmesi mumkundur. Eğer azometin grubuna elektron salıcı bir substituent varsa bağ polarizasyonu azalacağı icin cifte bağ uzerinde donmesi zorlaşır.

Schiff bazı ligandının stereokimyası incelenirken imin grubuna bağlı grupların Chan-Ingold-Prelog kuralına gore oncelikleri belirlenir. Yapıda, eğer yuksek oncelikli gruplar aynı taraftaysa Z (zusammen), karşıt taraftaysalar E (entgegen) izomer olarak adlandırılır. Sentezlenen bileşik E ve Z izomerlerinin bir karışımı olabilir. Karışımdaki izomerlerin oranları NMR spektroskopisi yardımı ile saptanabilir. Grupların farklı yonlenmelerinden oturu N=CH protonlarının kimyasal cevreleri değişir ve farklı manyetik alan şiddetinde rezonansa gelirler. Şekil 2.6'de verilen bileşik icin yarı deneysel AM1 ve DFT hesaplamaları yapılmış E,Z- izomerinin E,E- izomerine oranla daha kararlı olduğu saptanmıştır. ^{1}H-NMR spektrumundaki integral değerleri orantılanarak E,Z- izomerini %71.26 ve E,E- izomerinin %28.74 oranında bulunduğu saptanmıştır (Serbest ve ark., 2008).



Şekil 2.6. 5-({2-[(2-Amino-1,3,4-tiyadiazol-5-il)metoksi]-fenoksi}metil)2-amino-1,3,4-tiyadiazol bileşiğinin yapısı

2.1.8. Ligand Olarak Schiff Bazları ve Kompleksleri

Schiff bazları ve bunların biyolojik olarak aktif kompleksleri üzerine son yıllarda çalısmalar yapılmaktadır. Tiyosemikarbazonlar ve semikarbazonların biyolojik özellikleri, metal iyonları ile koordinasyonları ile iliskilidir. Yakın zamanda Schiff bazlarının yapısal modifikasyonlu türevlerinin metal kordinasyonlu kompleksleri ilaçlarda biyoaktif madde olarak ilaç sanayiinde kullanılabilecektir (Gaur ve ark., 2007). Örnegin birçok hastalıgın olusumundan sorumlu oldugu bildirilen proteolitik enzimlerini aminoboronik asitler inhibite ederler. Bu yüzden aminobor türü bilesiklerinin farmokimyada üretimi önemlidir (Norman ve ark., 2002). Azot ve kükürt donör atomları sayesinde metallerle bag yapma özelligi potansiyel olarak var olan tiyosemikarbazonların B(III), Pd(II), ve Pt(II) ile elde edilen heterosiklik komplekslerinin üreme sistemine etkileri, antitümör, antibakteriyel, antimikrobiyal ve antifungal özellikleri ve önemleri nedeniyle bu konular üzerine arastırmalar literatürde fazlaca yer almaktadır (Singh ve Biyala, 2006).

Schiff bazları, koordinasyon kimyasında selat ligandları olarak termotropik likit kristalize polimerler elde edilmesinde, metal komplekslerinin radyofarmakolojikler olarak kanser tedavilerinde, dioksijen tasıyıcı olarak, biyolojik makromoleküller için modelleme sistemleri olarak ve katalitik reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Ayrıca; asidik ortamda (HCl'li ortamda) aldehit veya amin yapılarında fenil içeren Schiff bazları aluminyum için korozyon engelliyicidir (Unaleroglu ve ark., 2001).

Schiff bazlarının geometrik yapıları da olusacak komplekslerin polimerik yapıda olup olmayacakları hususunda bize bir fikir verebilmektedir. Örnegin; N,N'-bis(salisiliden)1,2-etilendiamin (salen) Schiff bazı, rijit omurgalı ve kare-piramit geometriye sahipken, N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin (salpen) ve diger bazı Schiff bazları daha esnek omurgalı ve trigonal geometrik yapıya sahiptirler. Daha rijit yapıya sahip Schiff bazları ile elde edilen komplekslerin polimerik yapı olusturmaları olasılıkları daha yüksektir. Genellikle bor kompleksleri tetrahedral çevrede bulunmalarının yanısıra çarpık tetrahederal yapıda da bulunmaktadır (Barba ve ark., 2005).

Ligandlarda fenolik OH grubuna ait IR spektrumlarında görülen pikler kompleks olusumunda genellikle kaybolur. Azometin bagına ait karakteristik pikler de genelde
10-15 cm^{-1} dalga sayısında azalmalar görülür (Saleh, 2005) ve C-O bagının gerilme titresimlerinden kaynaklanan yeni absorspsiyon bandları görülebilir (Sadigova ve ark., 2003).

Bu durum metalin azometin azotu ile koordinasyonda bulundugunu gösterir (Çelik ve ark., 2002).

2.1.8.1. Schiff Bazı-Metal Komplekslerinin Sentezi

MNO_2 veya MN_4 koordinasyon küresini içeren metal-şelat komplekslerinin sentezinde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar:

a) Metal tuzu ile Schiff bazının direkt etkileşmesi

b) Aldehit, amin ve metal tuzunun template kondensasyonu

c) Aldehidato komplekslerinin aminlerle reaksiyonu, şeklinde açıklanabilir.

Ayrıca elektrokimyasal yöntemlerlede metallerin susuz ortamda anodik yükseltgenmesiyle komplekslerin sentezi mümkündür Metal asetatlar, alkolde çözünebildiklerinden ve orta kuvvette zayıf asit tuzu olduklarından dolayı en uygun reaktantlardır. Bunların yerine metal nitrat ve klorürlerin kullanımı da mümkündür. Schiff bazlarının sentezinde çözücü olarak mutlak alkol, aseton, asetonitril, eterler, tetrahidrofuran ve bu çözücülerin karışımları kullanılabilir (Duman, 2007).

2.1.8.2. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Stereokimyası

Dörtlü koordine Schiff bazı metal şelatları karedüzlem veya tetrahedral yapı oluştururlar ve cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır. Yapının hangi geometride olduğunu büyük ölçüde azota bağlı olan R grubu belirler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığı azalır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni^{+2} ve Co^{+2} gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide düzlemsel ↔ tetrahedral dengesi mevcutken katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapı mevcuttur (Duman, 2007).

Kuantum mekanik hesaplamalarda, düzlemsel yapı ile tetrahedral yapı arasındaki enerji farkı, elektronegativitesi yüksek donör atomlardan hazırlanan komplekslerde azalmaktadır (Işıklan, 1997) Ayrıca literatürde altı koordinasyon sayılı oktahedral komplekslere de rastlanmaktadır.

2.1.8.3. Schiff Bazlarının Zn^{+2}Kompleksleri

Schiff bazlarının Zn^{+2}kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterdiklerinden dolayı bu kompleksler hakkındaki araştırmalar artmaktadır. Zn^{+2} iyonu bir çok biyolojik proseste çok önemli roller oynar. Zn^{+2} içeren bilinen yaklaşık yirmi enzimin büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar. Bu sistemlerde Zn^{+2} iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olurken koordinasyon geometrileri yalancı tetrahedral (pseudo tetrahedral) yapıdadır (Işıklan, 1997).

2.1.8.4. Schiff Bazlarının Cu^{+2} Kompleksleri

Schiff bazlarının Cu^{+2} kompleksleri ile ilgili çalışmalar 1930'lu yıllarda başlamış ve komplekslerinin antibakteriyel aktivite göstermeleri sebebiyle bu alanda yapılan çalışmalar artmıştır.

Cu^{+2}, kare düzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden büyük ölçüde anlaşılabilir. Ancak Cu^{+2} d^9 sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramagnetiktir. Bundan dolayı magnetik süssebtibilite ölçümleri ile geometri kesin olarak belirlenemez. Literatürde Cu^{+2} komplekslerinin genelde kare düzlem trans N_2O_2 tipinde olduğu ve çözeltide tetrahedral komplekslerin olduğu ifade edilmiştir (Işıklan, 1997). Literatürde Cu^{+2}'nin yapmış olduğu oktahedral kompleksler de bulunmaktadır (Saydam, 2000).

Ayrıca Cu^{+2} kompleksleri, elektrokimyasal yolla da sentezlenebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemin avantajı ML_2 tipi komplekslerin hazırlanabilmesidir. Diğer yöntemlerde ML_2 tipinin yanında MLA (A=Çözücü) tipi kompleksler de oluşabilmektedir (Işıklan, 1997).

2.1.8.5. Schiff Bazlarının Ni^{+2}Kompleksleri

Schiff bazlarının Ni^{+2} kompleksleri'de antibakteriel özellik göstermektedir. Ni^{+2}, tetrahedral, karedüzlem veya oktahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, tetrahedral, karedüzlem veya oktahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden anlaşılır. Ni^{+2} d^8 sisteminde olduğundan,

karedüzlem komplekslerde diamagnetik, tetrehedral ve oktahedral komplekslerde ise 2 elektrona eşdeğer ve paramagnetiktir (Ağlamış, 2010).

Ni^{+2} iyonları d^8 sisteminde olduğu için sp^3 hibritleşmesi yaparak tetrahedral, dsp^2 hibritleşmesi yaparak karedüzlem ve sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler verirler(Işıklan, 1997).

2.2. Analiz Yöntemleri

2.2.1. Elementel Analiz

Elementel analiz, bir örneğin nicel ve nitel bileşimini aydınlatmak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ligand ve komplekslerin incelenmesinde, sentez ve karakterizasyonunda da bu analiz yönteminden sıklıkla yararlanılır.

2.2.2. İnfrared Spektroskopisi (IR)

Çalışmada kullanılan Schiff bazlarının IR spektrumlarının -OH absorpsiyon bantlarında bir genişleme ve farklı dalga sayılarında iki tür absorbsiyon göstermesi beklenir. Normal olarak hidrojen bağlı hidroksil grubunu gösteren geniş bantlar 3600–3400 cm^{-1} ve 3100-2700 cm-1 bölgelerinde görülür. Hidrojen bağının kuvvetli olması, -OH bağının zayıflamasına ve bu bağın gerilme titreşiminin daha düşük dalga sayılarnda çıkmasına neden olmaktadır. Yüksek frekansta çıkan ilk bandın imin elektronları ile oluşan π---HO hidrojen bağlı hidroksil grubuna; düşük frekansta çıkan ikinci bantın ise imin azotu ile N---HO hidrojen bağlı hidroksil grubuna ait olduğu ortaya konulmuştur (Erk, 1975; Bilgiç, 2008).

Schiff bazlarının bazı tipik bağların IR-gerilme frekansları, aldimin ve ketimin bağları için ν(C=N): 1670–1600 cm^{-1}, aminler için ν(N-H): 3600-3200 cm^{-1}, tiyoller için ν(S-H_{al}) : 2600-2550 cm^{-1} ve ν(O-H) için 3600-2700cm^{-1} arasında değişen absorbsiyon pikleri vermektedirler (Patai, 1970,).

2.2.3. Termal Analiz ve Uygulama Alanları

Bir numunenin kontrollü bir sıcaklık değişimiyle bazı fiziksel özelliklerinin tespit edilmesini inceleyen metoda ‘Termal Analiz’ metodu denir. Termal analiz metotlarından birisi olan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) metodu, organik ve anorganik maddelerin ısıtılması esnasında ekzotermik veya endotermik etki gösterirken bir diğer termal analiz metodu

Termogravimetrik Analiz (TG) ise bu maddelerin bozunması esnasında meydana gelen kütle kayıplarını göstermektedir. TG analizi daha ziyade kütle değişiminden hareketle reaksiyon stokiyometrisi hakkında bilgiler vermektedir. Kimyasal bir maddenin saflığının belirlenmesi ve karakterizasyonunda erime noktası tayininin önemi büyüktür. Bu nedenle DTA tekniği erime noktası tayini yapmak için kullanılan elverişli bir metottur. Çok yüksek erime noktasına sahip organik veya anorganik bileşiklerin erime noktası DTA metodu ile tam olarak tespit edilmektedir. Bunun sebebi ise bir madde eridiği zaman katı halde atomları bir arada tutan kuvveti yenmek için enerjiye ihtiyacı vardır. Bu enerji DTA' da endotermik pik olarak gözükmektedir. Kaynama ve buharlaşma olayları endotermik etki olarak değerlendirilirken, olay sırasında dışarı enerji veren donma olayı ise ekzotermik olarak değerlendirilmekdir (Urus ve ark., 2010; Ceyhan ve ark., 2011; Urus ve ark., 2012; Urus ve ark., 2013).

Termal analiz metotları günümüzde yaygın olarak, camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, inşaat yapımında kullanılan malzemelerin termal dayanıklılıklarının incelenmesinde, seramik ve cam endüstrisinde, polimer ve plastiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tespit edilmesinde ve yine tekstil endüstrisinde lif sağlamlığının tespiti ve su ihtiva edip etmediğinin belirlenmesi gibi durumlarda kullanılmaktadır (Chen ve ark., 2000).

Termal analiz metotlarının endüstrideki bu geniş uygulamalarının yanında anorganik, organik ve biyokimya alanındaki uygulamaları'da her geçen gün artmaktadır. Termal Analiz tekniği koordinasyon kimyası ve ilgili alanlarda yapılan araştırmalarda çok kullanışlı bir tekniktir. Biyolojik maddelerin termal özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, kimyasal reaksiyonlarda kullanılan katalizörlerin yapılarının aydınlatılmasında tercih edilen bir tekniktir (Urus ve ark., 2010; Urus ve ark., 2012; Urus ve ark., 2013).

Anorganik bileşiklerin yapısında bulunan suyun adsorbe veya koordinasyon suyu olup olmadığının incelenmesinde TG/DTA kesin sonuçlar vermektedir. Ayrıca bu yöntem/yöntemler anorganik bileşiklerin bozunma sıcaklığının belirlenmesi ve analiz sonunda meydana gelen yeni bileşiğin özelliklerinin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemiyle bileşiklerin ancak konfigürasyon değişim sıcaklıkları belirlenebilir. Bileşiğin değişen konfigürasyonun belirlenmesi ise IR spektrumu ve manyetik süsseptibilitenin (MS) ölçülmesiyle mümkün olmaktadır (Oskooie ve ark., 2002).

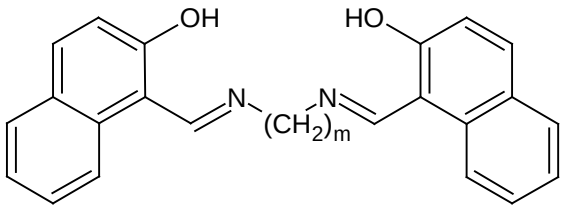
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Calvin ve Martella (1958), 5-Sübstitüe salisilaldehit, sübstitüe ve ansübstitüe o-amino fenolden elde edilen Schiff bazlarının geçiş metal iyonları ile reaksiyonundan elde edilen komplekslerin yapılarını ve magnetik özeliklerini incelemişlerdir (Karaca, 2010).

Drinkard, ve ark.(1960), Bu sterik olarak mümkün değildir. Drinkard ve Chakravarty'ye göre polimerizasyon derecesi yaklaşık beş olan bir polimer üretimi çok daha uygundur. Daha önceki çalışmalarda ligandın berilyum kompleksi hazırlanırken daha sonraki yıllarda ligandın aynı polimerizasyon derecesine sahip bir bakır türevi izole edildi (Deligönül, 2006).

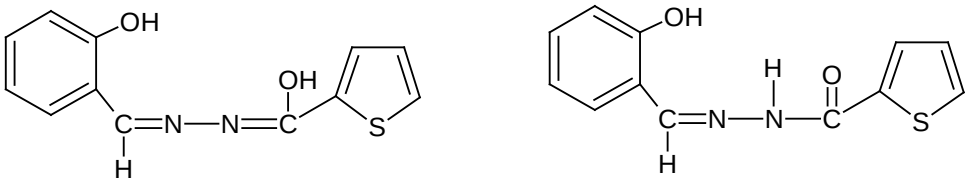
Gruber ve ark. (1968), O-hidroksi asetofenon veya salisilaldehit'ten türetilen dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri içinde iki tane cis-oksijenin donör özelliklerini kullanarak iki ve üç çekirdekli kompleksleri sentezleyerek magnetik süsseptibilite ve UV-vis yardımıyla yapısını aydınlatmışlardır (Erdenay, 2013).

Thaker (1986), Schiff bazı komplekslerinin sentezini, template etkiden faydalanarak karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin veya propilendiamin'in koordinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Pn veya En ile 2-hidroksi-l-naftaldehit'e katılması ile Schiff bazı formunda (Şekil 3.1) dört dişli ligand elde edilebilir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı X-Ray, UV-vis, IR, elementel analiz ile tayin edilmiştir(Karaca, 2010).



Şekil 3.1 Etilendiamin (m:2) ve propilendiamin (m:3) ile sentezlenen dört dişli Ligand

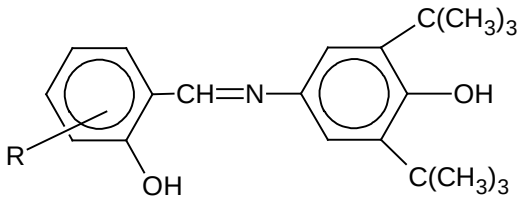
Syamal ve Mauraya (1986), Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri ve analitik kimyada metal ayıracı olarak kullanılmaları, koordinasyon kapasiteleri sebebiyle kimyasal özellikleri hakkında çalışmalar yapmışlardır. Sentezlenen Schiff bazları aşağıda (Şekil 3.2) görüldüğü gibi keto-enol tautomerisi gösterirler (Karaca, 2010).



Şekil 3.2 Tautomeri gösteren Schiff bazları

Gaber ve Issa (1989), Fe-SB şelatlarından oksijenin katodik indirgenmesinde katalizör olarak yararlanmışlardır. Yapılan araştırmada 2-hidroksi-l-naftaldehit ve bazı aromatik diaminlerden türetilen Schiff bazları ile Ti(IV) ve Zr(IV) komplekslerini sentezleyerek karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı spektral ve analitik yöntemlerle aydınlatılmıştır (Erdenay, 2013).

Serin ve ark. (1997), 3,5-di(tert-butyl)-4-hidroksianilinin 4-hidroksisalisilaldehit ve o-vanillin ile yeni Schiff Bazı ligandları ve metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Bileşiklerin Termal, ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR ve infrared gibi çeşitli spektroskopik yöntemlerle karaterize edildiği bildirilmiştir (Şekil 3.3) (Karaca, 2010).



Şekil 3.3 Fenolik Schiff bazı ligandları

Dığrak ve ark., (1997), yaptıkları çalışmada antibiyotiklerin yapay sentezinde kullanılan 1,5-dien-3-ol'lerin antibakeriyel etkilerinin Schiff bazlarının etkilerinden daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Bu etkinin, 1,5-dien-3-ol'lerin yapısında alkol bulunması ve kullanılan konsantrasyonun farklı olmasından kaynaklanabileceği görüşünü savunmaktadırlar (Aydınlı Esen., 2006).

Losada, J., Peso, L., Beyer, L., (2001), Pirol grupları içeren Schiff bazlı çesitli bakır(II) komplekslerinin elektrokimyasal davranışlarını incelemislerdir. Bu komplekslerin apolar çözücülerde siklik voltammogramda elektrokimyasal spektrumlarını almışlardır. Bakır(II) komplekslerinin asetonitrildeki elektrokimyasal

oksidasyonu elekrot yüzeyinde iletken polimerik film olusturmustur. Bu modifiye edilmis elektrotların elektrokimyasal ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir (Gürbüz, 2006).

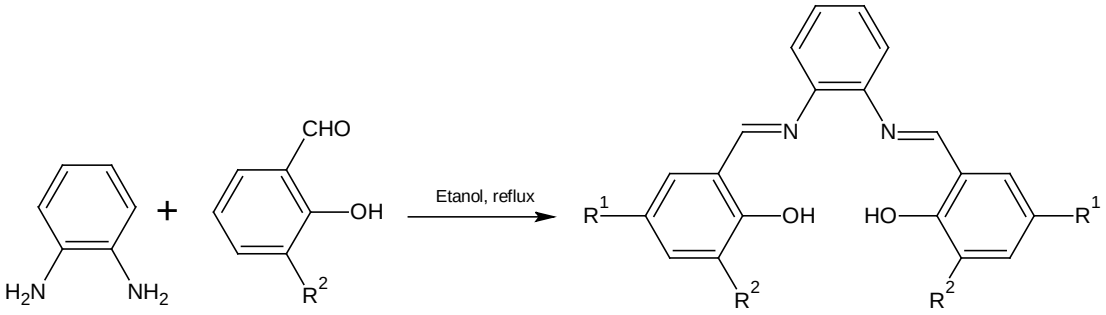
Chohan ve ark. (2002), 4-hidroksi salisilaldehit ve L-alaninden oluşan Schiff bazının bakır(II), çinko(II), nikel (II), kobalt(II) kompleksleri *E. coli, S. aureus* ve *Pseudomonas aeruginosa* üzerinde test edilerek antibakteriyal etkileri gözlenmiş ve serbest Schiff bazlarına oranla daha etkili oldukları görülmüştür (Aydınlı Esen., 2006).

Kiani ve ark., (2002), oksim ve Shiff bazı grupları içeren ligandlar ve bunların mononükleer Cu(II) komplekslerini sentezlemiş ve kristal yapısını aydınlatmışlardır. Sonuç yapının dimer şeklinde ve kare piramidal olduğunu tespit etmişlerdir (Dede, 2007).

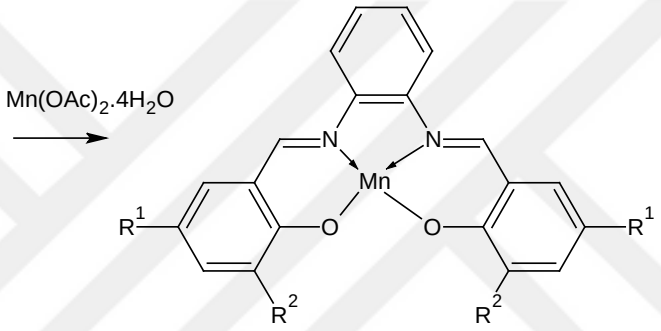
Pascu ve ark., (2004), 2,6-diformil-4-metil-fenol ve bazı diaminlerin kondensasyon reaksiyonuyla çesitli Schiff bazı ligandları ve bunların dinükleer Cu(II) ve Cu(II)-Zn(II) komplekslerini sentezlemişler ve komplekslerin kristal yapısını incelemişlerdir (Dede, 2007).

Raman ve arkadaşlarının (2005) yaptığı bir başka çalışmada sentezlenen yeni nötral Schiff bazları ve bunların Cu(II), Co(II) ve Zn(II) bileşiklerinin *S. aureus, Bacillus subtilis, E. coli* ve *P. aeruginosa* ve mantar *Aspergillus niger* ve *Rhizoctonia bataicola* üzerinde çukur difüzyon metodu ile aktiviteleri test edilmiş ve metal komplekslerinin serbest ligandlara oranla daha etkili olduğu görülmüştür (Aydınlı Esen., 2006).

Tong ve ark. (2006), o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2-hidroksibenzaldehitle etkileşmesi ile yeni Schiff bazı elde edilmiştir. Salophen Mn(III) kompleksleriyle desteklenen üçlü çitosan (kısaltılmış hali ile CS) basit bir yolla hazırlanmış ve FT-IR ve XPS ile tanımlanmıştır. Bunların, çözücü veya indirgenme etmenlerinin yokluğunda, alilik siloheksen oksidasyonu ile oksijeni katalize edebilme yetenekleri üzerinde çalışılmıştır. Salophen Mn(III) komplekslerinden (Şekil 3.4) daha iyi katalizör aktivitelere sahiptir (Erdenay, 2013).



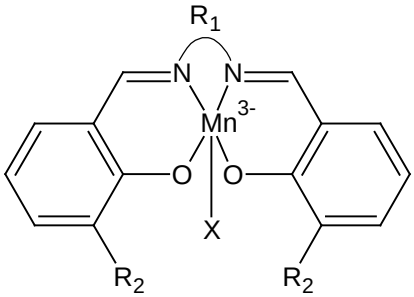
a:R^1=H R^2=H
b:R^1=NO_2 R^2=H
c:R^1=t-Bu R^2=t-Bu



2a:R^1=H R^2=H
2b:R^1=NO_2 R^2=H
2c:R^1=t-Bu R^2=t-Bu

Şekil 3.4 o-fenilendiaminin salisilaldehit, 3,5-di-tert-bütil-2 hidroksibenzaldehit ve 5-nitro-2 hidroksibenzaldehitle etkileşmesi ile yeni Schiff bazı ve katalizör etkisi

Silva ve ark., (2006), 2-Hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2-Hidroksibenzaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle etkileşmesi ile oluşan Schiff bazını elde etmişlerdir. Stiren oksidasyonu, homojen ortamda katalizör olarak manganez (III) salen kompleksleri kullanılarak incelenmiş ve oksijen kaynağı olarak tert-butilhidroperoksit kullanılarak da NaX ve NaY (Şekil 3.5) zeolitleri içine kapsüllenmiştir (Karaca, 2010).



R_1=CH_2-CH_2; R_2=OCH_3; X=CH_3COO^- : [Mn(3-MeOsalen)]
R_1=CH_2-CH_2-CH_2; R_2=OCH_3; X=CH_3COO^- : [Mn(3-MeOsalen]
R_1=CH_2-CH_2-CH_2; R_2=H; X=CH_3COO^- : [Mn(salen)]

Şekil 3.5 2-Hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-2- Hidroksibenzaldehitin ayrı ayrı etilendiamin ve propilendiaminle etkileşmesi ile oluşan Schiff bazı

Erdemir S. (2007), bu çalışmada salisilaldehit ve parafenilendiamin, etilendiamin ve ortofenilendiamin türevlerinden sentezlenen yeni tür Schiff bazı bileşiklerini oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimerleştirmiştir. Elde edilen Schiff bazlarının ligand ve polimerlerinin Co(II) ve Mn(II) geçiş metalleriyle metal komplekslerini sentezlemiş ve tüm bileşiklerin yapılarını, enstrümental analiz ve analitik yöntemler kullanılarak aydınlatmıştır. Sentezlenen komplekslerin stirenin ve benzil alkolün oksidasyonu üzerindeki katalitik aktivitesi araştırmış ve ürün takibini GC-FID ve GC-MS spektroskopik yöntemlerle yapmıştır. Elde edilen sonuçlara göre kullanılan metal komplekslerin stirenin oksidasyonu üzerinde etkin bir katalizör özelliği göstermediği, fakat, benzil alkolde etkin özellik gösterdiğini belirlemiştir (Erdenay, 2013).

Demetgül ve ark., (2009), 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit türevlerinin kondenzasyondan elde ettikleri üç farklı Schiff bazı ligandını analitik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir. Sentezlenen ligandların Ni(II), Cu(II) ve Co(II) komplekslerini sentezledikleri ve AAS, FT-IR, UV-vis. Magnetik duyarlılık ve molar iletkenlik yöntemi ile yapıları tayin edilen komplekslerin bazı mantar ve bakterilere karşı biyolojik etkinliklerinin de incelendiği belirtilmiştir(Karaca, 2010).

3.1.Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı, özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük öneme sahip olan, gıda maddeleri, tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmakta, yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmakta, antibakteriyal, antimalarial, antiviral, antifungal, vb olmak üzere çok geniş biyolojik aktiviteye sahip olmakta, Schiff baz türevlerinde bulunan imin ve azometin gruplarının varlığı bu bileşiklerin biyolojik aktivite göstermesi gibi nedenlerden dolayı her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan asimetrik Schiff bazlarının özelliklerini araştırmak ve yeni asimetrik Schiff baz türevleri sentezlemektir.

Bu amaçla, bu çalışmada, 1,2-fenilendiamin, 4-metil-1,2-fenilendiamin, 2-hidroksi-1-napthaldehyde ve bifenil 4- karbaldehid kondansasyonu reaksiyonu sonucu L_1' ve L_2' ligandlar sentezlendi. Ligandların yapıları analitik ve spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Schiff bazlarının Ni^{+2},Cu^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} ile geçiş metal kompleksleri sentezlendi. Schiff bazı ligandlar ve bunların metal kompleksleri, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis, XRD, ESR, elementel analiz ve floresans çalışmaları kullanılarak yapısı aydınlatıldı ve karakterize edildi.

Elde edilen sonuçlarda deneysel ve teorik sonuçların birbirleriyle uyum içinde oldukları bulundu.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1.Materyal

4.1.1. Kullanılan kimyasallar

- **Çözücü Olarak Kullanılan Kimyasallar;**

  - ✓ Etanol: Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Metanol: Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Kloroform: Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ DMSO: Fisher Scientific firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Toluen: Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Benzen: Merck firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ n-hekzan: Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Aseton: Sigma- Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Etil asetat : Merck firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Dietileter: Merck firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ Diklorometan: Merck firmasından temin edilmiştir.

- **Schiff Bazlarının ve Metak Komplekslerinin Sentezi için Kullanılan Kimyasallar;**

  - ✓ 1,2-fenilendiamin: Merck firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ 4-metil-1,2-fenilendiamin: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ 2-hidroksi-1-napthaldehyde: Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ 4- karbaldehid: : Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
  - ✓ $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$ komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

- ✓ $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- ✓ $Pb(AcO)_2 \cdot H_2O$ komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

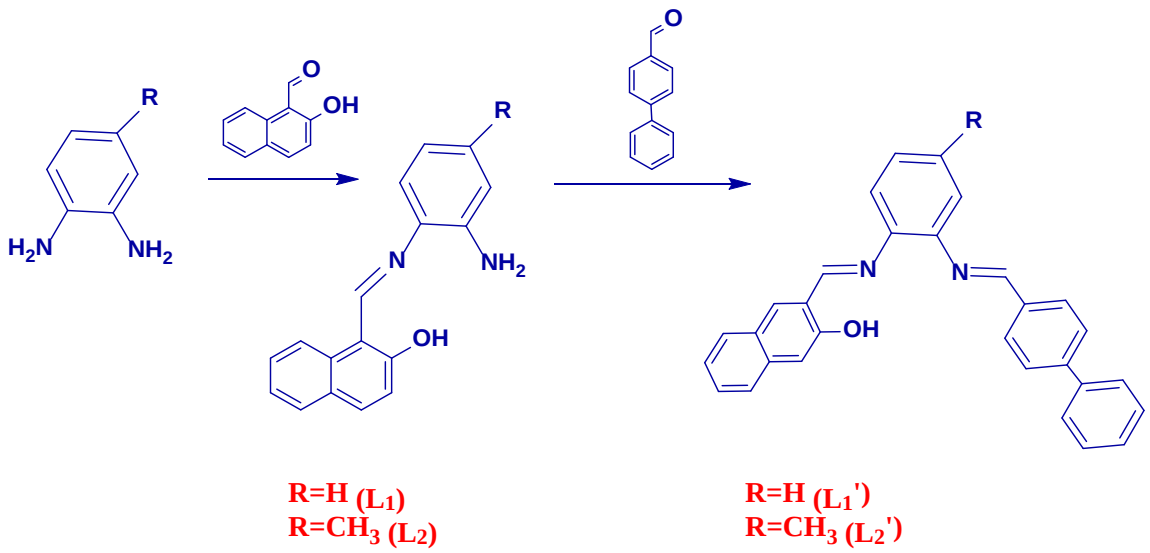
4.1.2. Kullanılan cihazlar

- ✓ Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı: Stuart marka cihaz.
- ✓ Vakumlu Etüv: JSR Vacuum Oven JSV0-30T marka cihaz.
- ✓ IR-Spektrofotometresi: PERKIN ELMER 1600 SERİES FTIR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ ^{1}H-NMR Spektrometresi: Varian, 400 M spektrometer at room temperature, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ Elementel Analiz: İnönü Üniversitesi, MALATYA
- ✓ pH metre: Jenway 3010 pH meter markalı cihaz
- ✓ Erime Noktası Tayin Cihazı: OptiMelt Automated Melting Point System marka cihaz
- ✓ Manyetik Süseptibilite Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süssebtibility
- ✓ Evaporatör : Heidolph, Hei-VAP Advantage markalı cihaz
- ✓ Analitik terazi: Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.
- ✓ Ultrasonik Banyo : Kudos marka cihaz

4.2.Metot

4.2.1.Schiff Bazlarının Sentezi

Bu maddeler literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008; Karaca, 2010; Erdenay, 2013).



Şema 4.1. Schiff Bazı Ligandlarının Kimyasal Yapıları

4.2.1.1. L_1' Maddesinin Sentezi

0.262 g (1 mmol) **L_1** [N-(*2-hidroksi-1-naftaldehit*)(*1,2-fenilendiamin*)] alınarak 30 ml kloroform/metanol (2/3, v/v) karışımında çözüldü. Üzerine 0.182 g (1 mmol) bifenil 4- karbaldehidin 30 ml metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat karıştırıldıktan sonra ürün süzüldü ve metanol ile yıkandı. Diklormetan / metanol karışımında yeniden kristallendirildi, 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.

Özellikleri:

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C(84.48), H(5.20), N(6,57)

Bulunan (%) : C(84.54), H (5.12), N (6.47)

IR (KBr, cm^{-1}) : 1621(CH=N) ; 1484-1530 (C=C) ; 1288(C-O).

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) : 6.95 (d, 1H, *J* =8.8 Hz), 7.27-7.30 (m, 2H), 7.32-7.43 (m, 3H), 7.48 (t, 2H, *J* =7.27 Hz), 7.53 (d, 1H, *J* =8.38 Hz), 7.60 (d, 1H, *J* =7.93 Hz),

7.65-7.70 (m, 3H), 7.76 (d, 2H, *J* =7.93 Hz), 7.84 (t, 1H, *J* =8.38 Hz), 7.96 (d, 1H, *J* =8.38 Hz), 8.21 (d, 2H, *J* =7.93 Hz), 8.66 (s, 1H), 9.23 (d, 1H, *J* =9.43 Hz), 15.58 (s, 1H)

4.2.1.2. L_2' Maddesinin Sentezi

0.276 g (1 mmol) $\mathbf{L_2}$ [N-(*2-hidroksi-1-naftaldehit*)(*4-metil*-o-*fenilendiamin)*] alınarak 30 ml kloroform/metanol (2/3, v/v) karışımında çözüldü. Üzerine 0.182 g (1 mmol) bifenil 4- karbaldehidin 30 ml metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Karışım 3 saat karıştırıldıktan sonra ürün süzüldü ve metanol ile yıkandı. Diklormetan / metanol karışımında yeniden kristallendirildi, 65 °C vakumlu etüvde kurutuldu ve yapısı aydınlatıldı.

Özellikleri:

Elementel Analiz :
Hesaplanan (%) : C(84.52), H(5.49), N(6,36)
Bulunan (%) : C(84.40), H (5.52), N (6.40)

IR (KBr, cm^{-1}) : 1626(CH=N) ; 1486-1534 (C=C) ; 1308(C-O).

^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$) : 2.47 (s, 3H), 6.93 (d, 1H, *J* = 9.43Hz), 7.07 (d, 1H, *J* =7.63 Hz), 7.19-7.27 (m, 2H), 7.33 (s, 1H), 7.37-7.50 (m, 3H), 7.58 (d, 1H, J=7.73), 7.67 (d, 2H, J=6.78), 7.76 (d, 2H, J=7.73), 7.96 (d, 1H, J=8.53), 8.21 (d, 2H, J=7.73), 8.66 (s, 1H), 9.19 (d, 1H), 15.60 (s, 1H)

4.2.2. Schiff Bazlarının Metal Komplekslerinin Sentezi

4.2.2.1. L_1' Maddesinin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) Metal Komplekslerinin Sentezi

Bu madde literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008; Karaca, 2010; Erdenay, 2013).

0.426 g (1 mmol) L_1' ligandı 100 ml'lik balonda 20 ml metil alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal tuzunun [0.199 gr $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.195 gr $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$;

0.201 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.343 gr $Pb(AcO)_2 \cdot H_2O$] 20 ml etanoldeki çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi ve karışım 3 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü, dietileter ile birkaç defa yıkandı ve 65 ºC vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin bozunma noktası 300 ^oC üzeridir.

4.2.2.2. L_2' Maddesinin Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Pb(II) Metal Komplekslerinin Sentezi

Bu maddeler literatürlerde belirtilen metotlara dayanılarak sentezlendi (Özelcanat, 2008; Karaca, 2010; Erdenay, 2013).

0.440 g (1 mmol) L_2' ligandı 100 ml'lik balonda 20 ml metil alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal tuzunun [0.199 gr $Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.195 gr $Ni(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.201 gr $Zn(AcO)_2 \cdot H_2O$; 0.343 gr $Pb(AcO)_2 \cdot H_2O$] 20 ml etanoldeki çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi ve karışım 3 saat kaynatıldı. Oluşan çökelek süzüldü, dietileter ile birkaç defa yıkandı ve 65 ºC vakumlu etüvde kurutuldu. Elde edilen metal komplekslerinin bozunma noktası 300 ^oC üzeridir.

4.2.3 Spektroskopik Ölçümler

4.2.3.1. Katyon çözeltilerinin hazırlanması

Metal ligand etkileşimini incelemek için UV-Vis spektrofotometrede absorpsiyon spektrumları ve spektroflorimetrede floresans spektrumlarımları alındı. Absorpsiyon çalışmaları için diklormetan-asetonitril (1:1) de 1.10^{-3} M, floresans spektrumlarının alınmasında ise 1.10^{-5} M metal perklorat çözeltileri hazırlandı.

4.2.3.2. Ligand çözeltilerinin hazırlanması

Absorpsiyon spektrumlarının ölçülmesi için ligandların çözeltileri asetonitril-diklorometan (1:1) çözelti karısımında 1.10^{-4} M, spektroflorimetride yapılan ölçümler için ise ligandların çözeltileri asetonitril-diklorometan (1:1) karısımında 1.10^{-6} M olarak hazırlandı.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. Elementel Analiz ve fiziksel bulguların değerlendirilmesi

Bu çalışmada 2 yeni asimetrik Schiff bazı ve 8 metal kompleksi olmak üzere 10 sentez gerçekleştirilmiştir.

L_1 ve L_2 Schiff bazı ligandları kullanılarak L_1' ve L_2' elde edilmiş ve bu ligandların Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Ligandlarının yapıları; FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile komplekslerin yapıları ise FT-IR, UV-vis, manyetik susseptibilite ölçümler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak Schiff bazları ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir.

Sentezlenen 10 bileşiğin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri (Çizelge 5.1) de verilmiştir. Çizelge 5.1'de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 65 88'dir. Schiff bazı komplekslerinin erime noktaları Schiff bazlarından çok daha yüksek çıkmıştır. Schiff bazlarının erime noktası aralığı 169-199 ^oC arasında iken komplekslerinki > 300 °C' dir.

Schiff bazlarının renklerine bakıldığında çeşitlilik görülmektedir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen Schiff bazlarının ve bunların metal komplekslerinin analitik ve fiziksel verileri

Bileşik	e.n.(^oC)	Renk	Verim (%)	% Hesaplanan (Bulunan) C	H	N	M	$\mu_{eff.}$ (B.M.)
$C_{17}H_{14}N_2O(L_1)$	169	Koyu Sarı	88	77.84 (77.78)	5.38 (5.40)	10.68 (10.57)	-	-
$C_{30}H_{22}N_2O$ (L_1')	236	Sarı	75	84.48 (84.54)	5.20 (5.12)	6.57 (6.47)	-	-
$C_{32}H_{24}N_2O_3Ni(L_1'Ni)$	>300	Koyu Kırmızı	72	70.75 (70.80)	4.45 (4.54)	5.16 (5.25)	10.80 (10.88)	Dia
$C_{32}H_{24}N_2O_3Cu(L_1'Cu)$	>300	Koyu Kahverengi	78	70.12 (70.08)	4.41 (4.48)	5.11 (5.16)	11.59 (11.90)	1.78
$C_{32}H_{24}N_2O_3Zn(L_1'Zn)$	>300	Açık Kahverengi	77	69.89 (69.87)	4.40 (4.25)	5.09 (5.12)	11.89 (11.87)	Dia

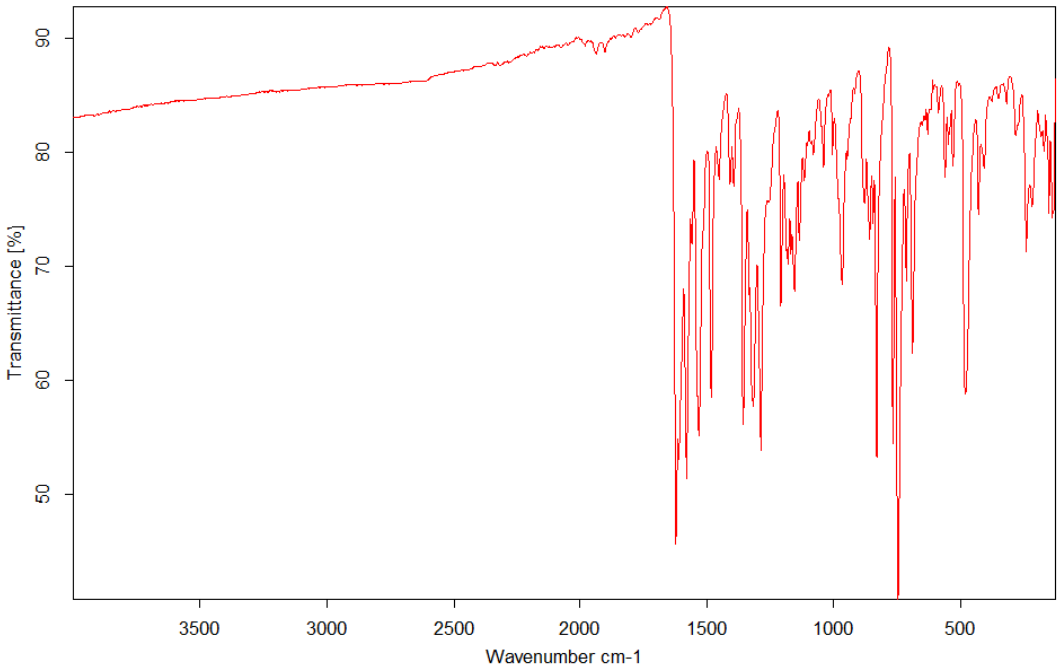
$C_{32}H_{24}N_2O_3Pb(L_1'Pb)$	>300	Kahverengi	76	55.56 (55.75)	3.50 (3.40)	4.05 (4.20)	29.95 (30.57)	Dia
$C_{18}H_{16}N_2O(L_2)$	175	Turuncu	83	78.24 (78.30)	5.84 (5.80)	10.14 (10.10)	-	-
$C_{31}H_{24}N_2O(L_2')$	234	Sarı	75	84.52 (84.40)	5.49 (5.52)	6.36 (6.40)	-	-
$C_{33}H_{26}N_2O_3Ni(L_2'Ni)$	>300	Koyu Kırmızı	85	71.12 (71.19)	4.70 (4.65)	5.03 (5.08)	10.53 (10.66)	Dia
$C_{33}H_{26}N_2O_3Cu(L_2'Cu)$	>300	Koyu Kahverengi	80	70.51 (70.49)	4.66 (4.65)	4.98 (5.10)	11.30 (11.36)	1.82
$C_{33}H_{26}N_2O_3Zn(L_2'Zn)$	>300	Açık Kahverengi	75	70.28 (70.33)	4.65 (4.61)	4.97 (4.90)	11.60 (11.63)	Dia
$C_{33}H_{26}N_2O_3Pb(L_2'Pb)$	>300	Kahverengi	78	56.16 (56.17)	3.71 (3.73)	3.97 (4.00)	29.36 (29.38)	Dia

5.2. FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

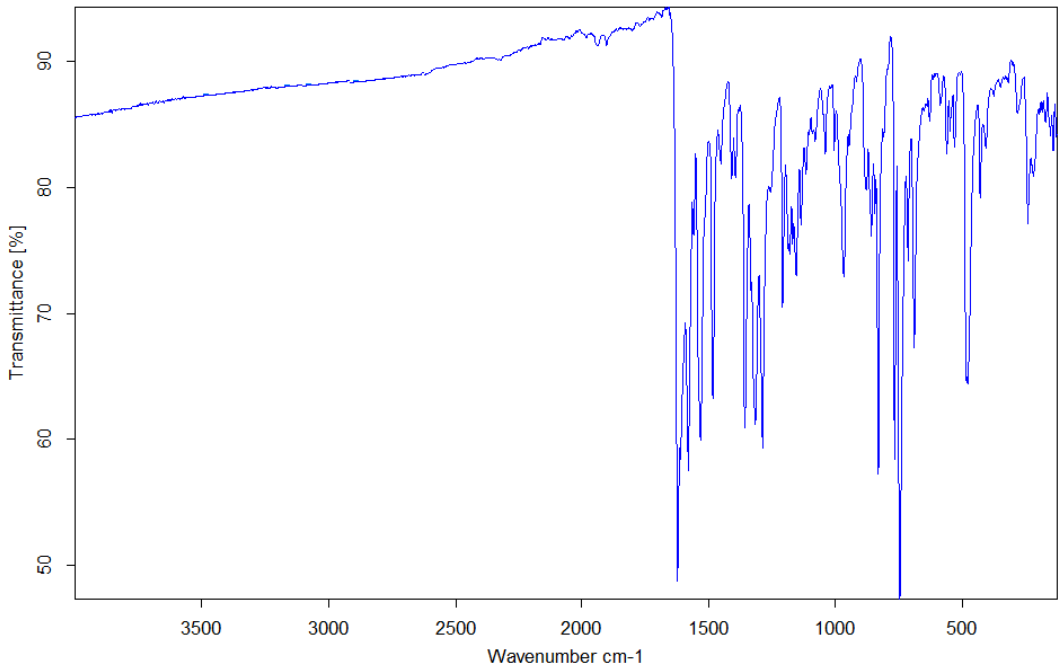
IR Spektrumunda L_1 ve L_2 Schiff bazlarında bulunan -NH_2 grubunun bantları yoğun olarak 3464-3382 ve 3331-3365 cm^{-1} 'de ν_{asym} ve ν_{sym} olarak görülmüştür. Bu bantlar L_1' ve L_2' ligandların spektrumlarında kaybolduğu gözlenmiştir (Kianfar ve ark., 2010; Shebl ve ark., 2010). L_1' ve L_2' ligandlarındaki azometin grubu bandı 1621–1626 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Tüm metal komplekslerinin IR spektrumları, Schiff bazı ligangları ile karşılaştırıldığında, metal iyonuna koordineli olarak azometin azot katılımını gösteren bant 6-14 cm^{-1} (-C=N) 'de görülmüştür (Boghaei ve Behzad, 2005; Ulusoy ve ark., 2008; Patil ve ark., 2011) 1288-1308 cm^{-1} aralığı içinde serbest ligand için gözlemlenen orta yoğunlukta bantları fenolik grubu titreşim atfedilebilir. Bu bantlar protonu giderilmiş fenolatı oksijen aracılığıyla koordinasyon ile uyumlu kompleksleri, 10-28 cm^{-1} doğru kaydırır (Golcu ve ark., 2005; Alsalim ve ark., 2010). Tüm metal komplekslerindeki merkez metal iyonuna ait, 445 cm^{-1} (M–O) ve 536– 553 cm^{-1} (M–N) 'de bantlarının olması oksijen ve azot yapılarının bağlanmasına kanıttır (Mohamed ve Abd El-Wahab, 2003; Phaniband ve ark., 2011).

Çizelge 5.2. Ligandların ve Ni (II), Cu (II), Zn(II), Pb (II) metal komplekslerinin karakteristik IR bantları (cm^{-1}) ve λ_{max}

Bileşikler	*v* (NH_2)	*N* (CH=N)	*v* (C=C)	*v* (C-O)	*v* (M-O)	*N* (M-N)	$\lambda_{max(nm)}$
L_1	3376, 3468	1611	1492-1557	1252	-	-	-
L_1'	-	1621	1484-1530	1288	-	-	235, 304
L_1'Ni	-	1613	1470-1554	1280	436	542	226, 321
L_1'Cu	-	1607	1455-1533	1260	445	536	227, 325
L_1'Zn	-	1615	1472-1527	1268	440	539	229, 309
L_1'Pb	-	1610	1468-1535	1275	426	550	225, 310
L_2	3321, 3392	1601	1492-1538	1310	-	-	-
L_2'	-	1626	1486-1534	1308	-	-	237, 303
L_2'Ni	-	1616	1466-1523	1291	438	542	224, 333
L_2'Cu	-	1612	1457-1520	1298	441	553	224, 333
L_2'Zn	-	1608	1470-1539	1289	435	537	226, 312
L_2'Pb	-	1618	1461-1528	1293	436	540	225, 325



Şekil 5.1. L_1' ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. L_2' ligandının FT-IR spektrumu

5.3 Manyetik Özellikleri

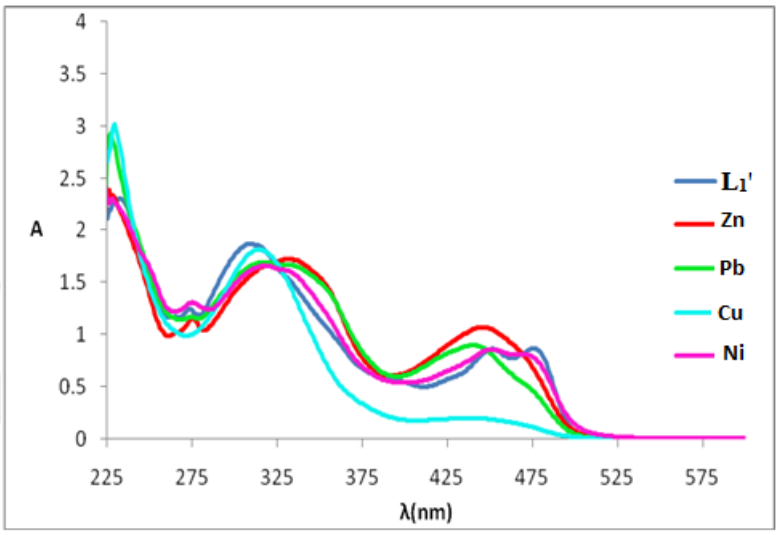
Bakır (II) kompleksleri için, manyetik ölçümler oda sıcaklığında kayıt edilir. Çizelge 5.1'de etkin manyetik moment (μeff) değerlerini gösterir. Bakır (II) kompleksleri manyetik momenti 1.78 ve 1.82 B.M. gözlemlenmiştir, tek bir çiftlenmemiş elektron varlığını göstermektedir. Bu kompleksler doğasında monomer bulunmaktadır (Ali ve ark., 2002; Modi ve ark., 2007; Manimaran ve ark., 2008). Çinko (II), Ni (II) ve Pb (II) kompleksleri diyamanyetik ve kare düzlem geometrik özellik gösterir (Sahin ve ark., 2013).

5.4 Absorpsiyon ve ^{1}H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

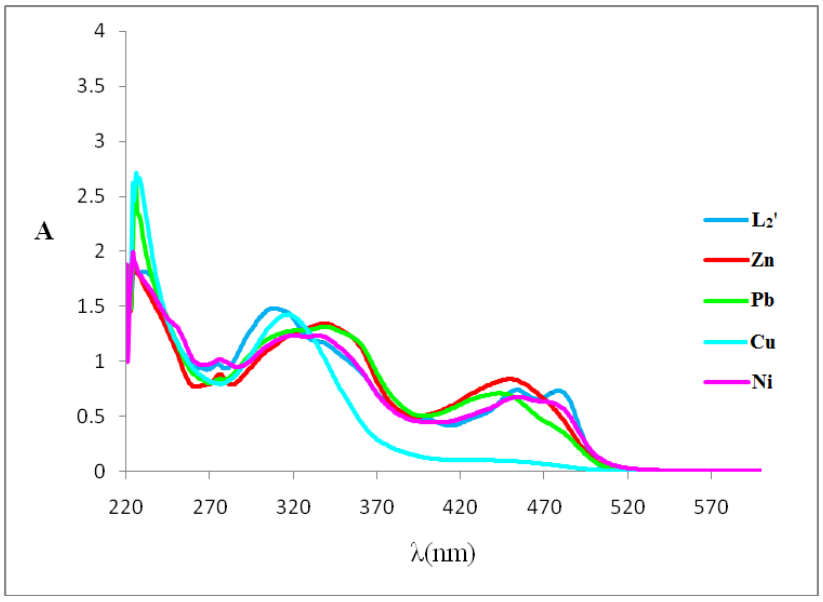
Absorpsiyon ölçümleri için 2 mL 1.10^{-4} M ligand çözeltisine 2 mL 1.10^{-3} M metal perklorat (Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}) çözeltisi eklenerek oda sıcaklıgında 3-4 dak. çalkalandı. Kör denemeleri için; ayrıca 2 mL 1.10^{-4} M ligand çözeltisi 2 mL asetonitril-diklorometan (1:1) çözeltisi karıştırıldı, oluşan çözeltinin absorpsiyon spektrumu alındı.

Ligandlar ve komplekslerinin elektronik spektrumları Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmektedir. 235 (**L_1'**) nm ve 237 (**L_2'**) nm bölgesinde bulunan bantlar p-benzen konumdaki π–π* geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

L_1' ve L_2' ligandlarının absorpsiyon spektrumlarında, sırasıyla 303 nm ve 304 nm bölgesinde görülen bandlar azometin grubunun n-π * geçişlerinden kaynaklanır. Metal komplekslerinde ise bu bandların metal iyonu ile azometindeki azot atomunun koordinasyonundan dolayı daha uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmektedir (Issa ve ark., 2009; Selvi ve Nartop, 2012).



Şekil 5.3. **L_1'** ve metal kommplekslerinin elektronik spektrumu (CH_3CN/CH_2Cl_2)

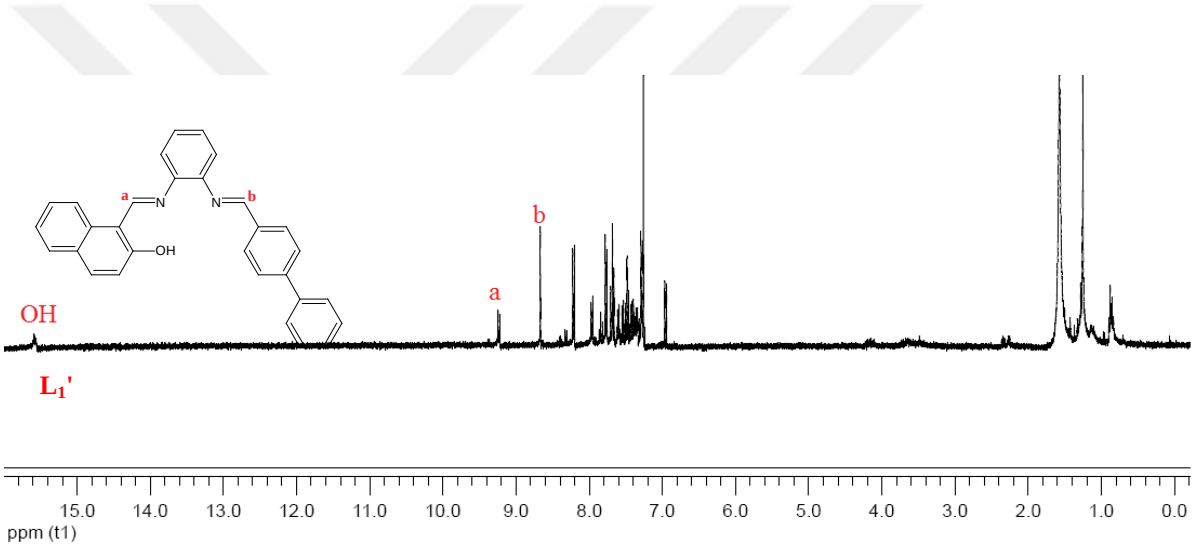


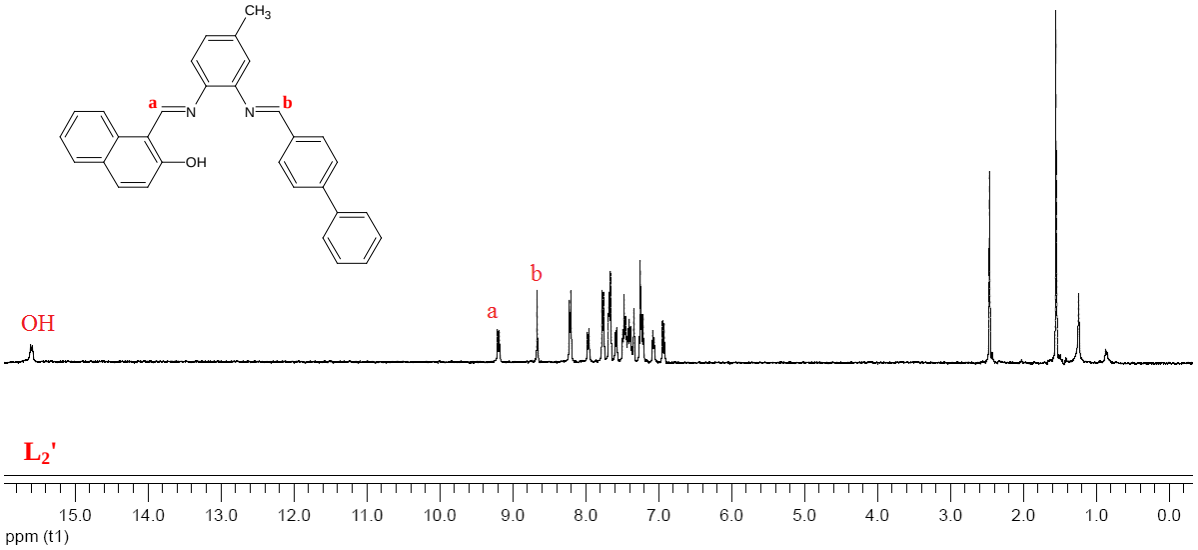
Şekil 5.4. **L_2'** ve metal komplekslerinin elektronik spektrumu (CH_3CN/CH_2Cl_2)

Ligandların (L_1' ve L_2') ^{1}H-NMR spektrumları $CDCI_3$ çözeltisinde kaydedildi (Şekil 5.5). Her iki bileşiğin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde L_1' için 8.66 ve 9.23

ppm L_2' bileşiği için ise 8.66 ve 9.19 ppm iki farklı N = CH imin gruplarına sinyaller görüldü. Fenolik grup -OH protonlarına ait sinyaller ise sırasıyla 15,58 ppm ve 15.60 ppm gözlendi. L_2' bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 2.47 ppm'de çıkan keskin singlet pik metil protonuna aittir (Issa ve ark., 2009; Halli ve ark., 2012; Ismail ve ark., 2012)

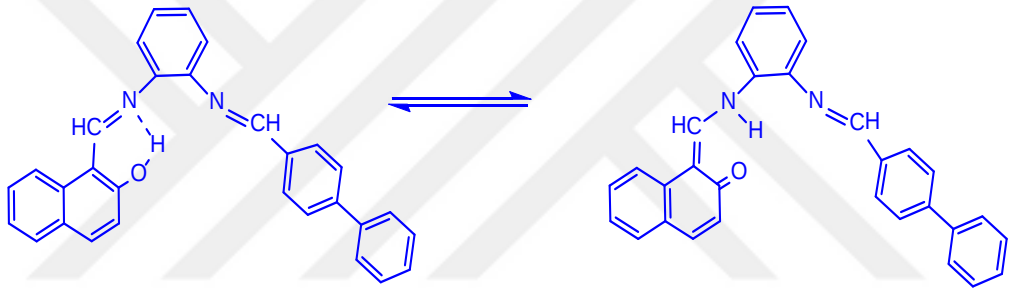
L_1' ve L_2' bileşiklerinde molekül içi hidrojen bağının varlığı (N-H...O) NMR spoktroskopisi ile doğrulandı. ^{1}H-NMR spektrumları L_1' ve L_2' bileşiklerinde tautomerik dengenin varlığını ve dengenin keto-amin yönünde olduğunu göstermektedir (δ = 15.58 and 15.60 ppm dublet, *J* = 7.6 Hz; δ = 9.23 and 9.19 ppm, dublet, *J* = 7.6 Hz). Schiff Baz ligantlarının (L_1'and L_2') tautomerik formları Şekil 5.6'de verildi.





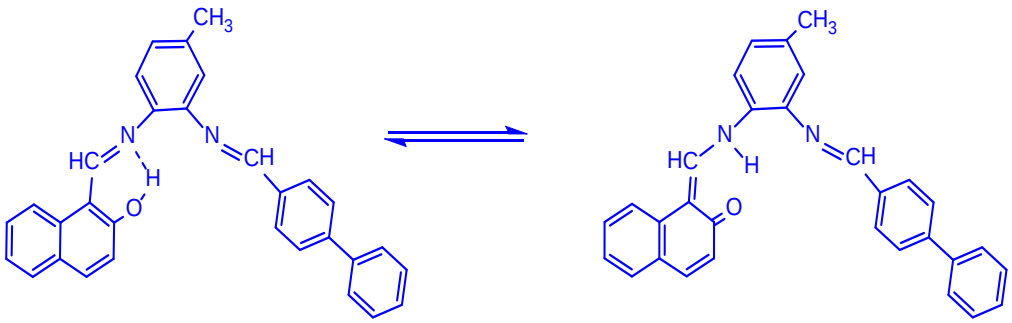
Şekil 5.5. **L_1'** ve **L_2'** nin $CDCl_3$'de ^{1}H-NMR spektrumu

a)



phenol-imine form keto-amino form

b)



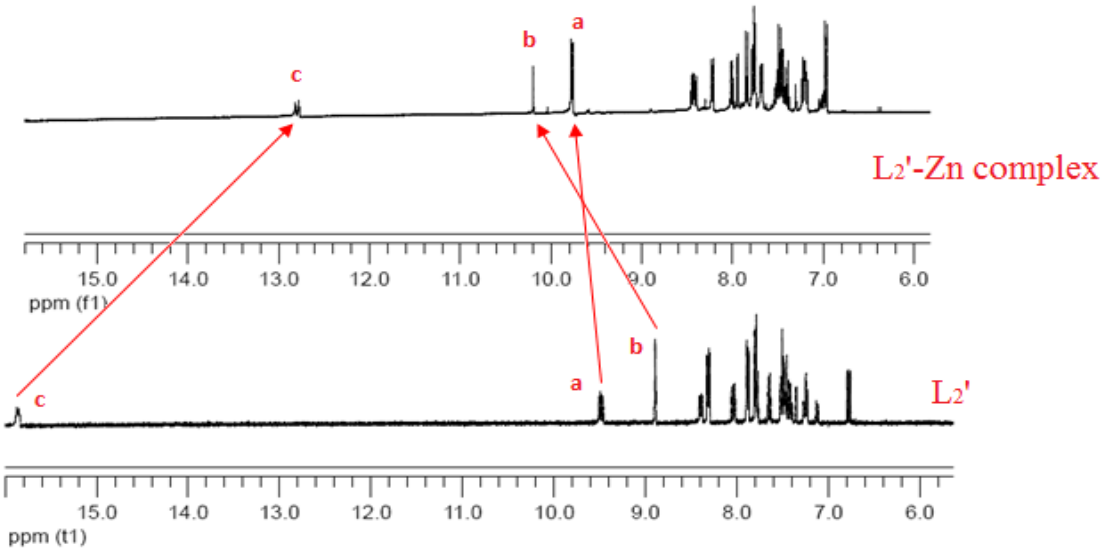
phenol-imine form keto-amino form

Şekil 5.6. **L_1'** ve **L_2'** nin tautomerik formları

L_2' bileşiği ile Zn^{+2} arasındaki etkileşimi açıklamak için kompleksin ^{1}H-NMR spektrumu taratıldı. **L_2'** bileşiğinin DMSO-d_6 içerisinde 0,03 M lık çözeltisi hazırlandı ve ^{1}H NMR spektrumu alındı. Bu çözeltinin üzerine DMSO-d_6 içerisinde hazırlanan 0,03 M metal (Zn^{+2}) perklorat çözeltisi ilave edilip tekrar ^{1}H NMR spektrumu taratıldı (Şekil 5.7). Spektrumlarda görüldüğü gibi Ha, Hb ve Hc protonlarına ait sinyallerde kaymalar gözlendi.

Çizelge 5.3. L_2' (DMSO-d_6) ve L_2'-Zn kompleksine ait ^{1}H NMR spektrumlarında bazı protonlara ait kimyasal kayma değerleri.

	Kimyasal kayma (ppm)	
	L_2'	**L_2'-Zn-kompleks**
Ha	9.49	9.76
Hb	8.88	10.20
Hc	15.82	12.80



Şekil 5.7. L_2' bileşiğinin (DMSO-d_6) ve L_2'-Zn kompleksinin (DMSO-d_6) ^{1}H-NMR spektrumuları.

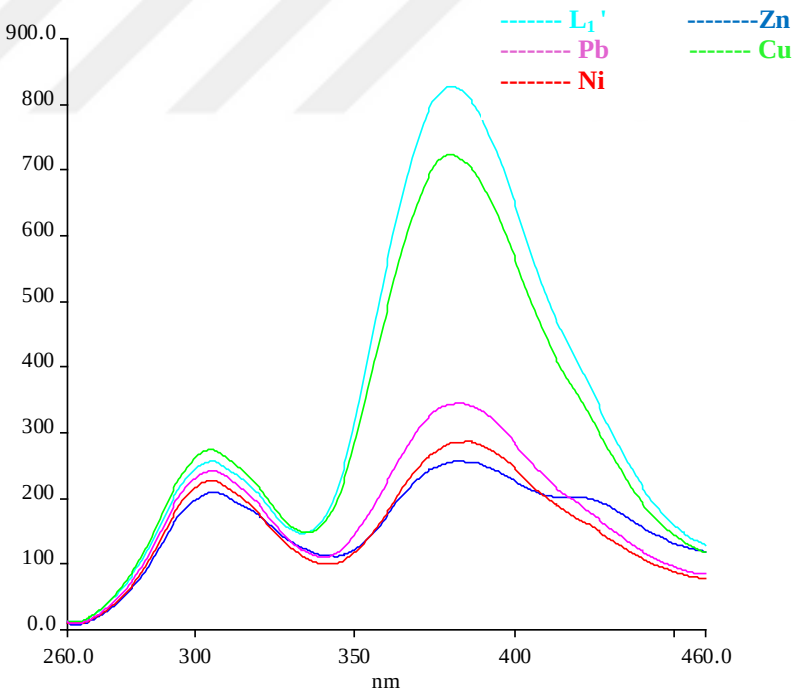
5.5 Fluoresans Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Spektroflorimetrik ölçümler için 2 mL 1.10^{-6} M ligand çözeltisine 2 mL 1.10-5 M metal perklorat (Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2}) çözeltisi eklenerek oda sıcaklığında 3-4

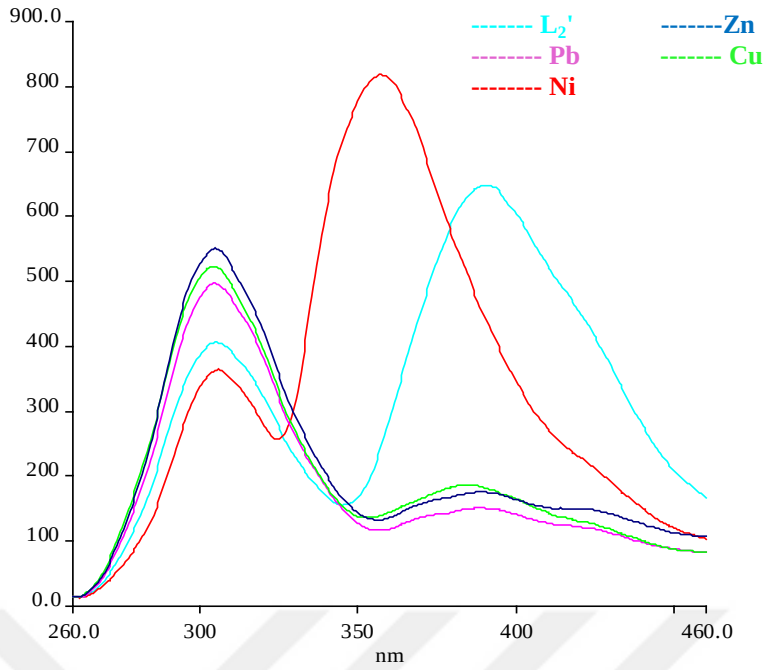
dak. çalkalandı. Kör okumaları için; ayrıca 2 mL 1.10^{-6} M ligand çözeltisi 2 mL asetonitril-diklorometan (1:1) çözeltisi karıştırıldı, oluşan çözeltinin floresans spektrumu alındı. Bu spektrumlar Şekil 5.8 ve Şekil 5.9 de verilmektedir.

Schiff baz türevli L_1' bileşiğinin spektroflorimetrik ölçümleri sonucunda bu bileşiğin λ_{eks}=250 nm'de uyarıldığı zaman 304 ve 379 nm'de emisyon bandı verdiği gözlendi. Bu bileşiğin çözeltisine metal iyonları ilave edilip (10 eqv.) tekrar spektrum taratıldığında ise Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2}, Zn^{+2} iyonlarının emisyon şiddetini azalttığı gözlendi (Şekil 5.8). En fazla söndürme etkisi gösteren iyonlar Pb^{+2}, Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarıdır (Şekil 5.10).

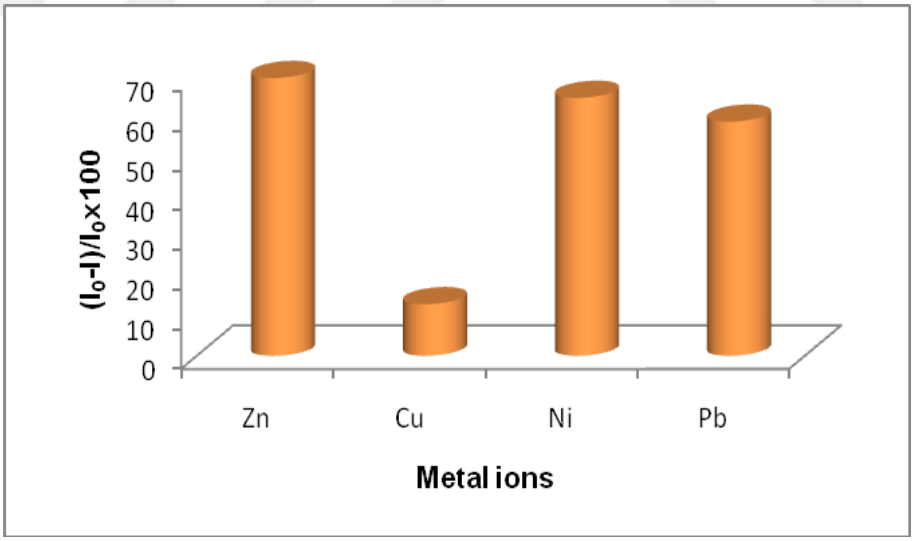
L_2' bileşiğinin spektroflorimetrik ölçümlerinde de aynı şekilde λ_{eks}=250 nm'de uyarıldığı zaman 305 ve 388 nm'de emisyon bandı verdiği gözlendi. Pb^{+2}, Cu^{+2}, Ni^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının (10 eqv.) ilavesi sonrasında alınan spektrumda ise Cu^{+2}, Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının emisyon şiddetini azalttığı Ni^{+2} iyonunun ise emisyon şiddetini arttırdığı ve maviye kaydırdığı (31 nm) gözlendi (Şekil 5.9 ve Şekil 5.11) (Ismail ve ark., 2012).



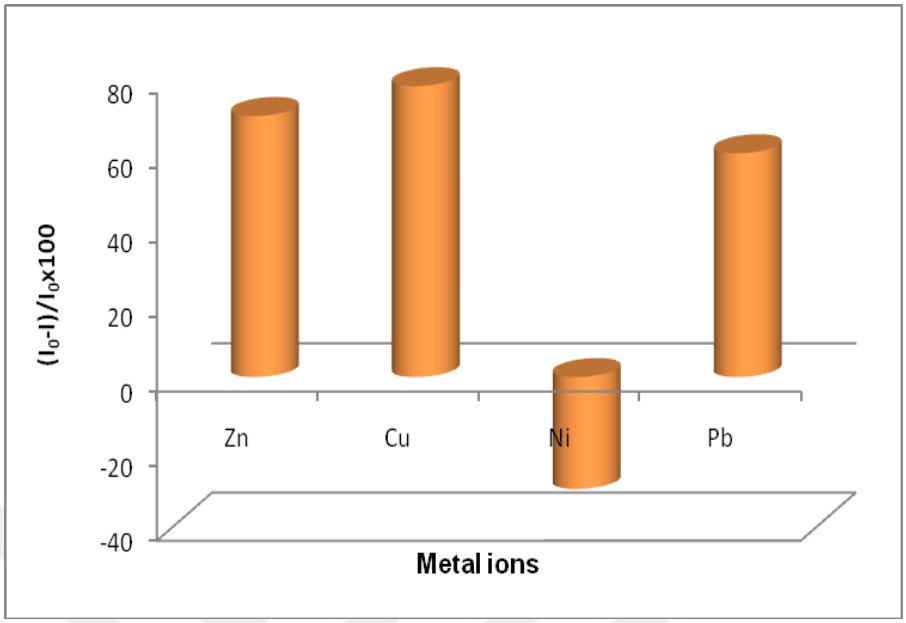
Şekil 5.8. L_1' ve metal komplekslerinin Fluoresan spektrumu (CH_3CN/CH_2Cl_2, λexc = 300 nm)



Şekil 5.9. L_2' ve metal komplekslerinin Fluoresans spektrumu (CH_3CN/CH_2Cl_2, λexc = 300 nm)



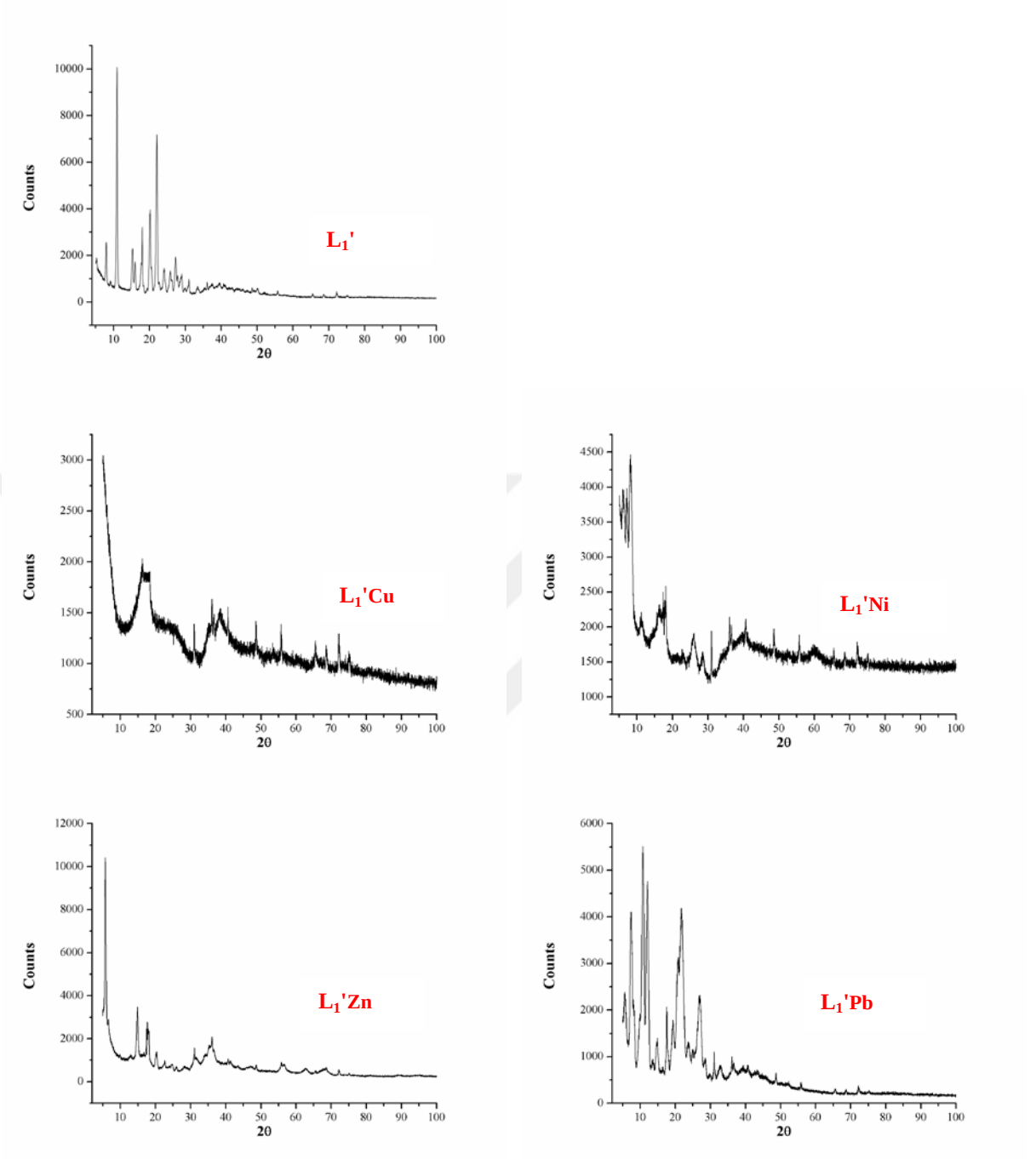
Şekil 5.10. L_1' (1.10^{-6}M) 300 nm de farklı metal iyonlarının fluoresans söndürmeleri (10.0 eqv.) (CH_3CN/CH_2Cl_2).



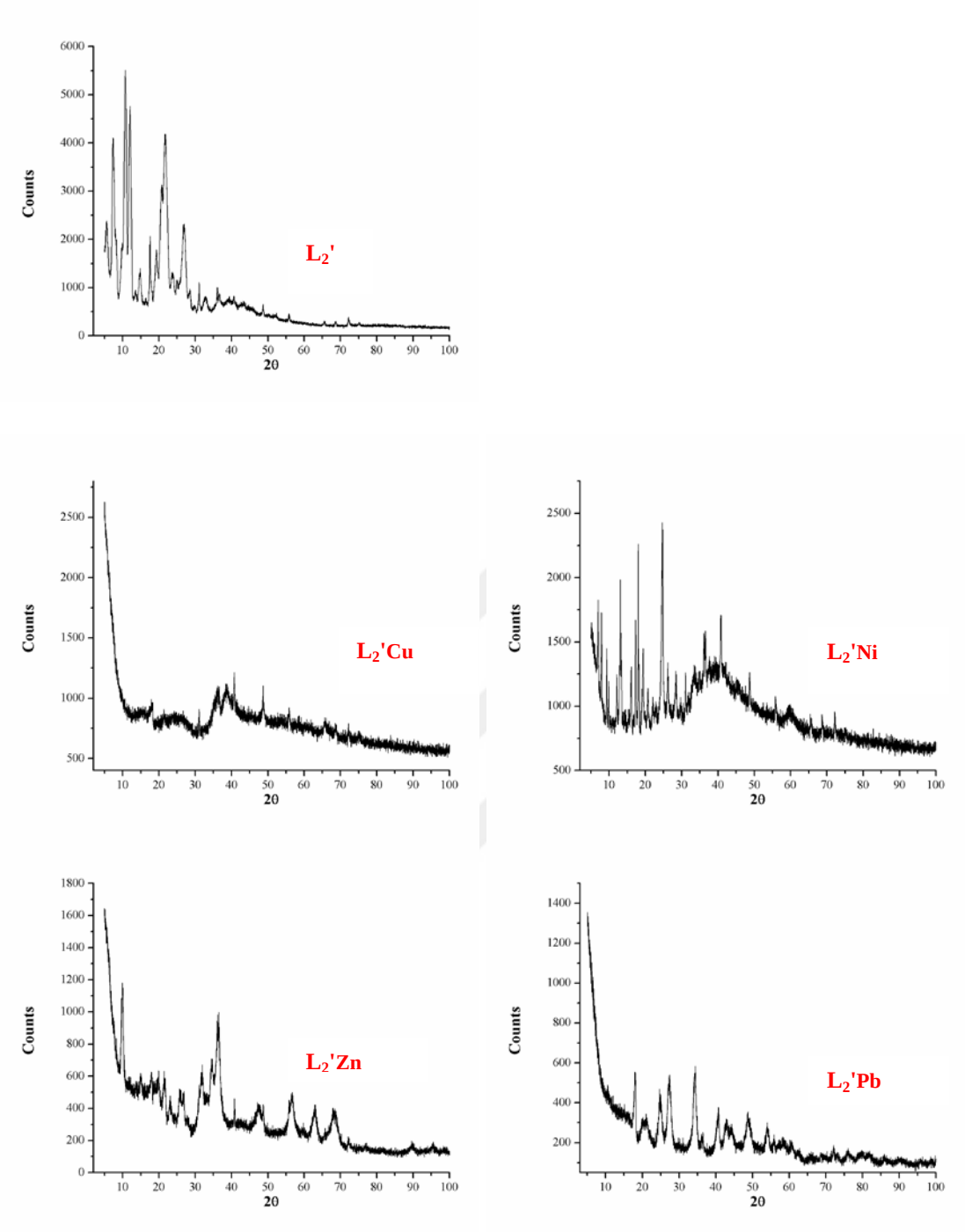
Şekil 5.11. L_2' (1.10^{-6}M) 300 nm de farklı metal iyonlarının fluoresans söndürmeleri (10.0 eqv. (CH_3CN/CH_2Cl_2).

5.6. XRD Çalışmaları Değerlendirilmesi

Ligandların ve metal komplekslerinin X-ışını kırınım şekilleri 2θ = 0–200^o aralığında kaydedilmiş ve ligandlar ve metal kompleksleri Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'de gösterilmiştir. **L_1**' ve **L_2**' ligandlarında keskin pikler görülmektedir. Bu da ligandların nitelik açısından kristalin olduğunu göstermektedir. **L_1**' ligandının Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde keskin pikler görülmemiş bu da amorf niteliğini gösterirken Zn(II) ve Pb(II) komplekslerinde görülen pikler bu komplekslerin nitelik açısından kristalin olduğunu göstermektedir (Nair ve Joseyphus, 2008). **L_2**' ligandının Cu (II) kompleksinde keskin pikler görülmemiştir bu da amorf yapıda olduğunu göstermektedir fakat Zn(II), Ni(II) ve Pb(II) komplekslerinde pikler görülmüştür. Bu da Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin nitelik açısından kristalin olduğunu göstermektedir. Komplekslerin yapıları tek bir kristal edinilemediği için belirlenememiştir. Her bir kompleksin spesifik d değeri vardır bu da karakterizasyon için kullanılabilir (Joseyphus ve ark., 2006; Khalaji ve ark., 2011).



Şekil 5.12. L_1' ve metal komplekslerinin X-ray toz kırınım kalıpları (2θ=0-100^o)



Şekil 5.13. L_2' ve metal komplekslerinin X-ray toz kırınım kalıpları (2θ=0-100°)

5.7. ESR Çalışmaları Değerlendirilmesi

ESR çalışmaları paramanyetik geçiş metal iyonlarının manyetik özellikleri hakkında pek çok bilgi verir. Cu(II) iyonunun $3d^9$ konfigürasyonu ile etkin spini S = ½ ve spin açısal momentumu m_s = ±1/2 manyetik alan yokluğunda iki kat dejenere

spin duruma yol açar. Manyetik alan içindeki dejenerasyonda bulunan halden farklı enerji haline yükselmeyi $E = h\nu = g\beta B$ tarafından verilir, burada h Planch sabiti, ν frekans, g Lande bölme faktörüdür (serbest electron için=2.0023), β Bohr magneton ve B manyetik alandır (Karabulut ve ark., 1999; Gopal ve ark., 2001; Mary ve Dhanuskodi, 2001; Kirpal R., 2003; Bozkurt ve ark., 2004; Karabulut B., 2008). Nükleer bakır spini ile elektron spin ilişkisi aşırı ince bölme bulunmaktadır (^{63,65}Cu, I = 3/2).

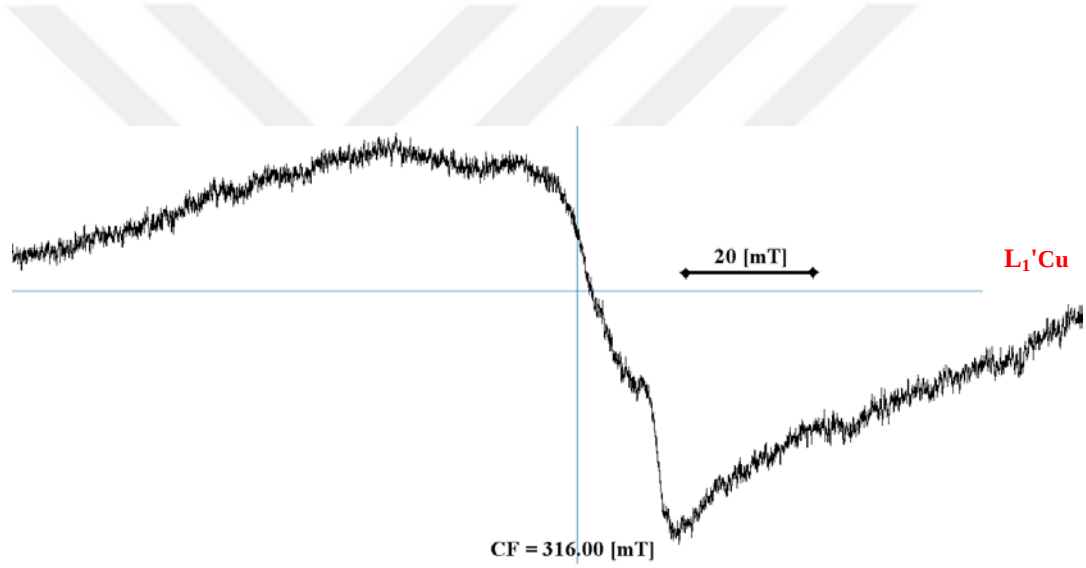
Çizelge 5.4. Cu(II) Komplekslerinin ESR Parametreleri

Kompleks	g_{zz}	g_{xx}	g_{yy}	g_{iso}	A_{zz} [mT]	A_{xx} [mT]	A_{yy} [mT]	a_{iso} [mT]
L_1'Cu	2.2205	2.0783	2.0038	2.1009	17.46	6.56	4.05	9.36
L_2'Cu	2.2238	2.0795	1.9950	2.0994	18.58	6.68	3.51	9.59

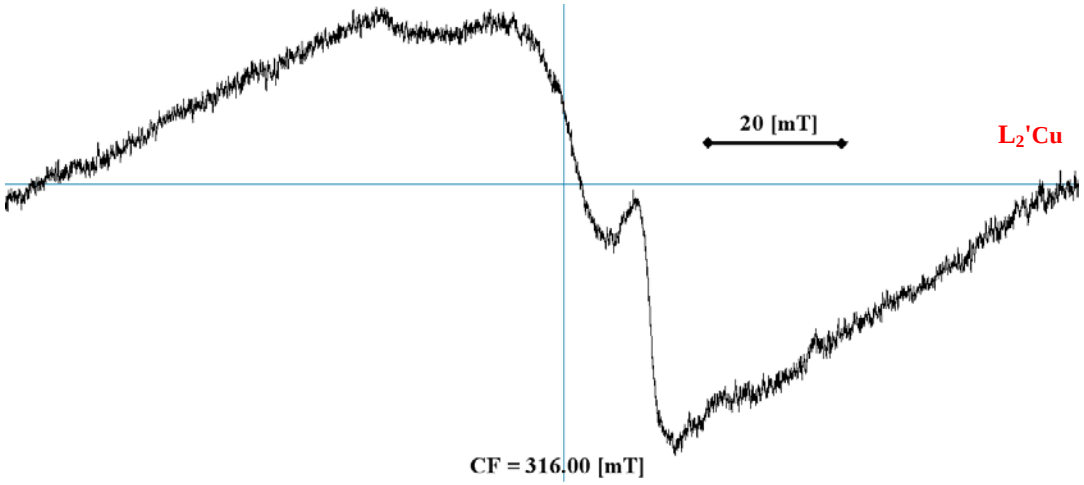
Paramanyetik komplekslerin g değeri standart numune Mn^{+2}'nin g değerini göz önünde bulundurarak hesaplanır. Paramanyetik geçiş metali iyonlarının ESR çalışmalarında paramanyetik merkezin manyetik özellikleri hakkında çok fazla bilgi edinilmiştir. $3d^9$ konfigürasyonu ile bakır (II) iyonunda, etkili spin S = 1/2'dir ve bu spin açısal momentumu, m_s = ±1/2, ile ilişkilendirilir ve bu da manyetik alan yokluğunda çift dejenere spin durumuna sebep olmaktadır. Manyetik alanda eşenerjililik bu haller arasında kaldırılır ve aralarındaki enerji farkı $E = h\nu = g\beta B$, ile verilir burada h Planck sabiti, ν frekans, g Lande yarılma faktörü (serbest elektron için 2.0023'e eşittir), β Bohr manyeton ve B manyetik alandır (Kirpal R., 2003; Karabulut B., 2008). Aşırı ince yarılmanın nedeni bakır nükleer spin ile elektron spini etkileşimidir (^{63,65}Cu, I = 3/2). g değerleri bakır (II) iyonunun elektronik temel hali ile ilgili değerli bilgiler verir. Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de gösterilen 25 °C'de kaydedilen bakır kompleks spektrumu geometride rombik distorsiyonu belirterek g_{zz}, g_{xx} ve g_{yy} 'ye eşit alçak, orta ve yüksek alanda üç set rezonansı açığa çıkartır. Çizelge 5.4.'de gösterilen kompleksler için belirlenmiş ESR parametrelerinden $g_{zz}>g_{xx}>g_{yy}$ olduğu görülebilir. $R=(g_{xx}-g_{yy})/(g_{zz}-g_{xx})$ bütünden daha az olduğu zaman $d_{x^2-y^2}$ halinde eşleşmemiş elektron hakimdir ve birlikten daha büyük R için bu $d_{3z^2-r^2}$ halinde geçerlidir (Dudley R.J., 1970) Cu^{+2} için gözlenen R değerleri sırasıyla **L_1'Cu**,

L_2'Cu için 0.524 ve 0.586 bu da birlikten daha azdır bundan dolayı elektronun temel hali d_x^2-$_y^2$ 'dir (Di Mauro ve Domiciano, 1999; Biyik ve ark., 2003). Ayrıca komplekslerin g_{zz} değerleri 2.3'ten düşüktür, bu da M-L bağlarının kovalent karakteri ile uyumludur (Kivelson D., 1961). Geometrik parametre G bakır merkezler arasındaki değişim etkileşiminin bir ölçümü olarak eşitlik $G= (g_{//} - 2.0023)/(g_{\perp} - 2.0023)$'ü kullanarak her bir tür için hesaplanır bu eşitlikte $g_{//} = g_{zz}$ ve $g_{\perp} = (g_{xx}+g_{yy})/2$'dir. G>4, değişim etkileşimi göz ardı edilebilir ve 4'ten az ise katı komplekste önemli derecede değişim etkileşimi gösterir (Hathaway B.J., 1970) .

Çizelge 5.4.'teki g değerlerini kullanarak her bir kompleks için geometrik parametre G>4 olarak hesaplanmıştır bundan dolayı değişim etkileşimi göz ardı edilebilir.



Şekil 5.14. L_1'Cu ESR spektrumu



Şekil 5.15. L_2'Cu ESR spektrumu

5.8. Termal Analiz Çalışmaları Değerlendirilmesi

Simetrik olmayan Schiff bazlı ligandlar ve bunların kompleksleri TG / DTG eğrileri Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de bulunduğunu göstermektedir. Kütle kaybı (bulunan / hesaplanan), sıcaklıkları ve çalışmalarda gözlenen ve termal ayrışma Çizelge 5.5'de sunulmuştur.

Çizelge 5.5. Asimetrik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin TG ve DTG Analizleri

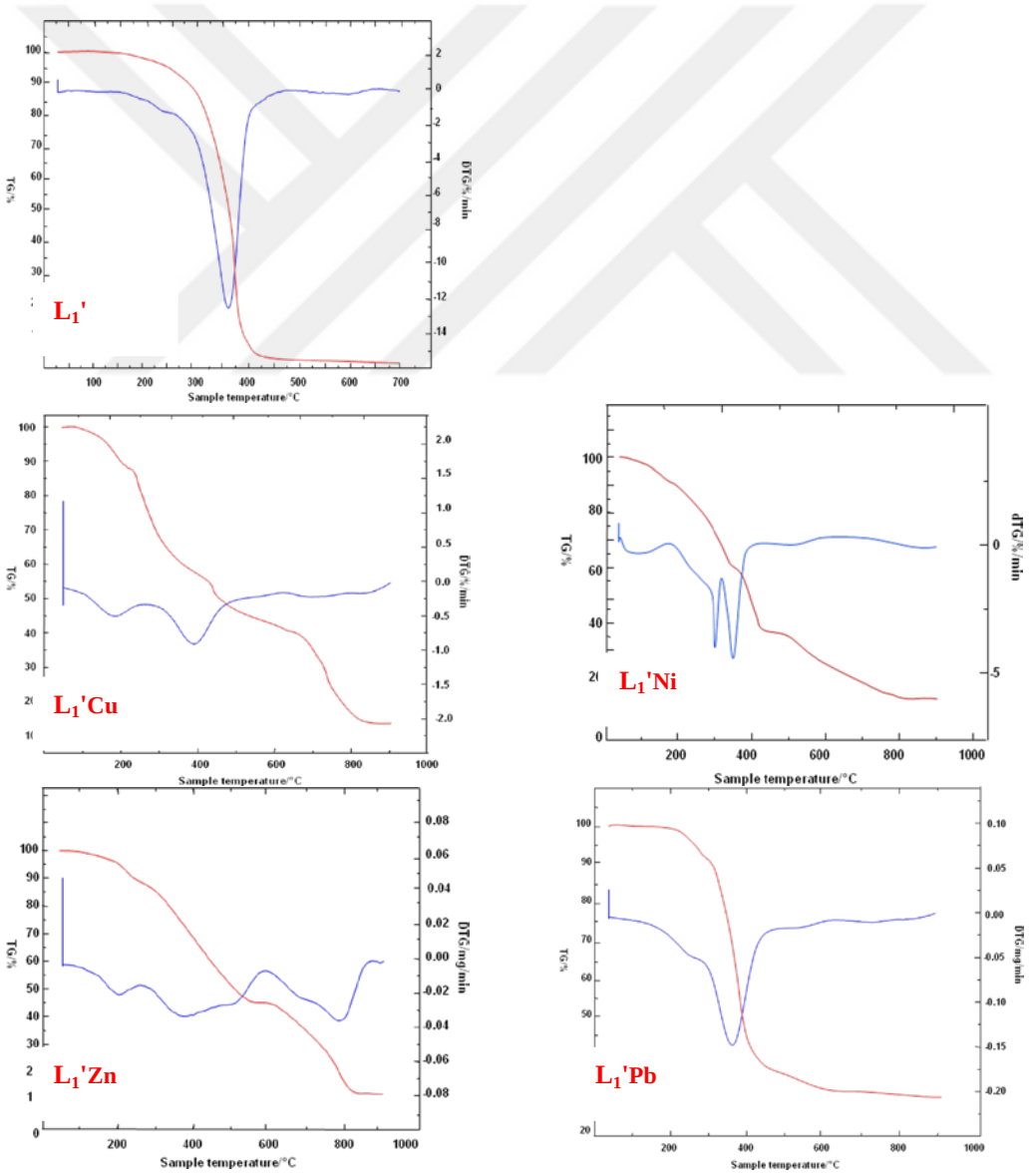
Bileşikler	Sıcaklık Aralığı(°C)	Kütle Kaybı(%)		Sonuç
		Hesaplanan	Bulunan	
L_1'	30-240	3.99	4.00	OH
	250-675	96.01	95.00	$C_{30}H_{21}N_2$
L_1'Pb	30-290	8.53	8.80	$C_2H_3O_2$
	290-900	61.42	60.50	$C_{30}H_{21}N_2O$ PbO sona kalan madde
L_1'Zn	30-260	10.70	11.00	$C_2H_3O_2$
	260-620	44.47	44.00	$C_{17}H_{11}NO$
	620-900	32.66	33.00	$C_{13}H_{10}N$ ZnO sona kalan madde
L_1'Ni	30-180	10.86	10.20	$C_2H_3O_2$
	180-360	30.60	31.00	$C_{13}H_{10}$
	360-480	25.60	25.00	$C_{11}H_7$
	480-900	22.10	22.00	$C_6H_4N_20$ NiO sona kalan madde
L_1'Cu	30-210	11.00	11.00	$C_2H_3O_2$
	210-410	32.90	33.00	$C_{13}H_{10}N$

	410-620	13.90	14.50	C_6H_4
	620-900	31.00	30.00	$C_{11}H_7NO$ CuO sona kalan madde
L_2'	30-205	3.85	4.00	OH
	205-700	96.15	95.00	$C_{31}H_{24}N_2$
L_2'Pb	30-220	8.30	8.50	$C_2H_3O_2$
	220-900	62.30	61.50	$C_{31}H_{23}N_2O$ PbO sona kalan madde
L_2'Zn	30-205	10.47	11	$C_2H_3O_2$
	210-460	48.00	47.00	$C_{20}H_{16}N$
	460-900	30.00	30.50	$C_{11}H_8NO$ ZnO sona kalan madde
L_2'Ni	30-220	10.60	10.90	$C_2H_3O_2$
	240-480	48.50	47.80	$C_{20}H_{16}N$
	500-900	30.30	30.60	$C_{11}H_7NO$ NiO sona kalan madde
L_2'Cu	30-240	10.50	10.70	$C_2H_3O_2$
	260-420	52.90	53.50	$C_{21}H_{17}N_2$
	440-900	25.30	25.00	$C_{10}H_6O$ CuO sona kalan madde

L_1' ve L_2' ligandlarının termogramında, ayrışmaları iki adımda 30-700 ^oC aralıklarında meydana gelir. Birinci ve ikinci aşama ayrışma için kütle kaybı % 99,0 (bulunan % 100.0) hesaplandı. Verilen sıcaklık aralıklarındaki kütle kaybı -OH molekülü, L_1' ve L_2' molekülleri içindir.

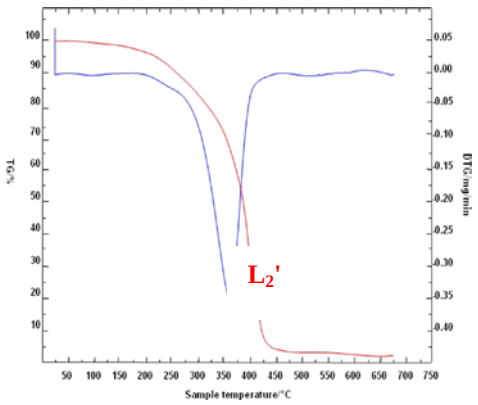
L_1' ligandının Pb (II) kompleksinin termogramı, iki adımda bozunma göstermektedir. İlk adım 30-240 ^oC aralığında bozunan asetat molekülü (%8.53 hesaplandı; %8.00 bulundu), ikinci adımda 290-900 ^oC aralığında $C_{30}H_{21}N_2O$ molekülü (%61.42 hesaplandı; %60.50 bulundu) ayrıldı, son olarak kalan artık madde de PbO'dir. L_1' ligandının Zn(II) kompleksinin termogramı, üç adımda bozunma göstermektedir.İlk adım 30-260 ^oC aralığında asetat molekülü ayrıştı (%10.70 hesaplandı; %11 bulundu). İkinci adım 260-620 ^oC aralığında $C_{17}H_{11}NO$ molekülü ayrıştı (%44.47 hesaplandı; %44 bulundu). Son adımda 620-900 ^oC aralığında $C_{13}H_{10}N$ molekülü ayrıştı (%32.66 hesaplandı; %33.00 bulundu), son olarak kalan artık madde de ZnO'dir. L_1' ligandının Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri dört adımda bozunma göstermektedir. Ni(II) kompleksinin, ilk adımı 30-180 ^oC aralığında $C_2H_3O_2$ molekülüne aittir (%10.86 hesaplandı; %10.20 bulundu). İkinci

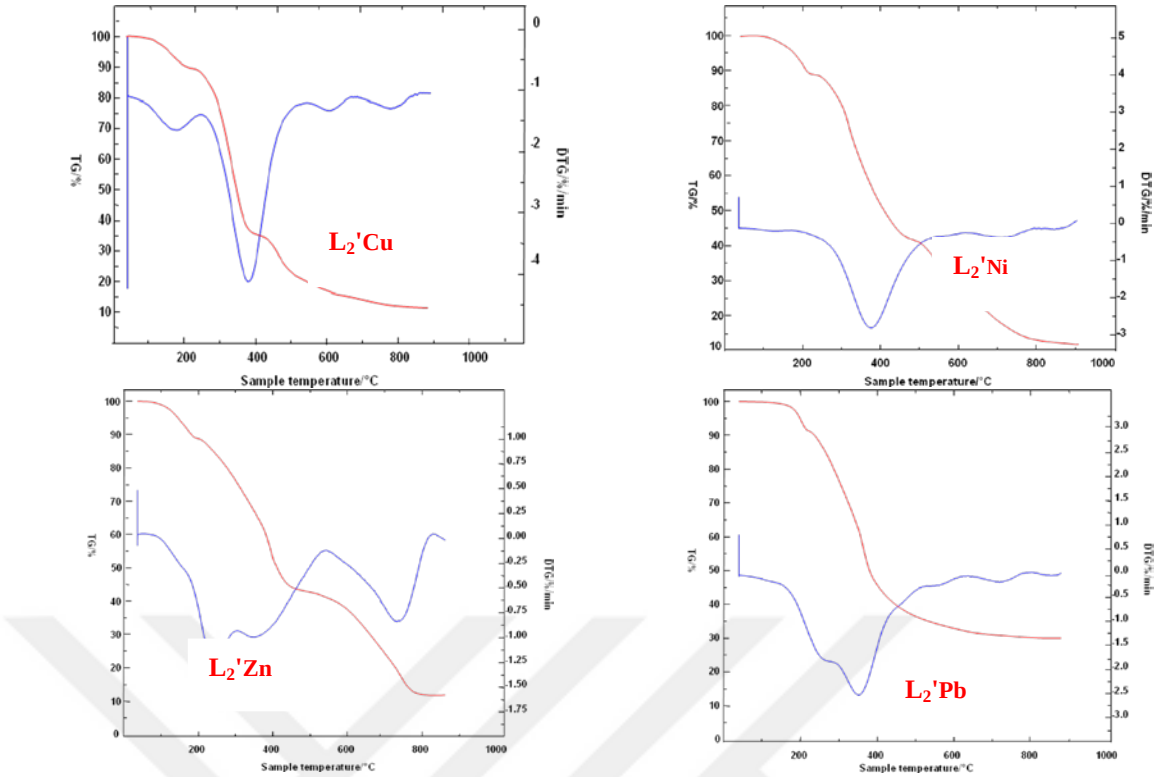
adım 180-360 ^{o}C aralığında $C_{13}H_{10}$ molekülüne aittir (% 30.60 hesaplandı; %31.00 bulundu). Üçüncü adımda 360-480 ^{o}C aralığında $C_{11}H_{7}$ molekülüne aittir (%25.60 hesaplandı; %25.00 bulundu). Son adım olarak 480-900 ^{o}C aralığında $C_{6}H_{4}N_{2}0$ molekülüne aittir (%22.10 hesaplandı; %22.00 bulundu). Son olarak kalan artık madde de NiO'dir. Cu(II) kompleksinin, ilk adımı 30-210 ^{o}C aralığında $C_{2}H_{3}O_{2}$ molekülüne aittir (%11.00 hesaplandı; %11.00 bulundu). İkinci adım 210-410 ^{o}C aralığında $C_{13}H_{10}N$ molekülüne aittir (%32.90 hesaplandı; %33.00 bulundu). Üçüncü adımda 410-620 ^{o}C aralığında $C_{6}H_{4}$ molekülüne aittir (%13.90 hesaplandı; %14.50 bulundu). Son adım olarak 620-900 ^{o}C aralığında $C_{11}H_{7}N0$ molekülüne aittir (%31.00 hesaplandı; %30.00 bulundu). Son olarak kalan artık madde de CuO'dir.



Şekil 5.16. **L_1'** ve metal kompleksleri için TG ve DTG eğrileri

L_2' ligandının Pb (II) kompleksinin termogramı, iki adımda bozunma göstermektedir. İlk adım 30-220 ^oC aralığında bozunan asetat molekülü (%8.30 hesaplandı; %8.50 bulundu), ikinci adımda 220-900 ^oC aralığında $C_{30}H_{21}N_2O$ molekülü (%62.30 hesaplandı; %61.50 bulundu) ayrıldı, son olarak kalan artık madde de PbO'dir. L_2' ligandının Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslerinin termogramı, üç adımda bozunma göstermektedir. Zn(II) kompleksinin, ilk adımı 30-205 ^oC aralığında asetat molekülü ayrıştı (%10.47 hesaplandı; %11.00 bulundu). İkinci adım 210-460 ^oC aralığında $C_{20}H_{16}N$ molekülü ayrıştı (%48.00 hesaplandı; %47 bulundu). Son adımda 460-900 ^oC aralığında $C_{11}H_8NO$ molekülü ayrıştı (%30.00 hesaplandı; %30.50 bulundu), son olarak kalan artık madde de ZnO'dir. Ni(II) kompleksinin, ilk adımı 30-220 ^oC aralığında asetat molekülü ayrıştı (%10.60 hesaplandı; %10.90 bulundu). İkinci adım 240-480 ^oC aralığında $C_{20}H_{16}N$ molekülü ayrıştı (%48.50 hesaplandı; %47.80 bulundu). Son adımda 500-900 ^oC aralığında $C_{11}H_7NO$ molekülü ayrıştı (%30.30 hesaplandı; %30.60 bulundu), son olarak kalan artık madde de NiO'dir. Cu(II) kompleksinin, ilk adımı 30-240 ^oC aralığında asetat molekülü ayrıştı (%10.50 hesaplandı; %10.70 bulundu). İkinci adım 260-420 ^oC aralığında $C_{21}H_{17}N_2$ molekülü ayrıştı (%52.90 hesaplandı; %53.50 bulundu). Son adımda 440-900 ^oC aralığında $C_{10}H_6O$ molekülü ayrıştı (%25.30 hesaplandı; %25.00 bulundu), son olarak kalan artık madde de CuO'dir.

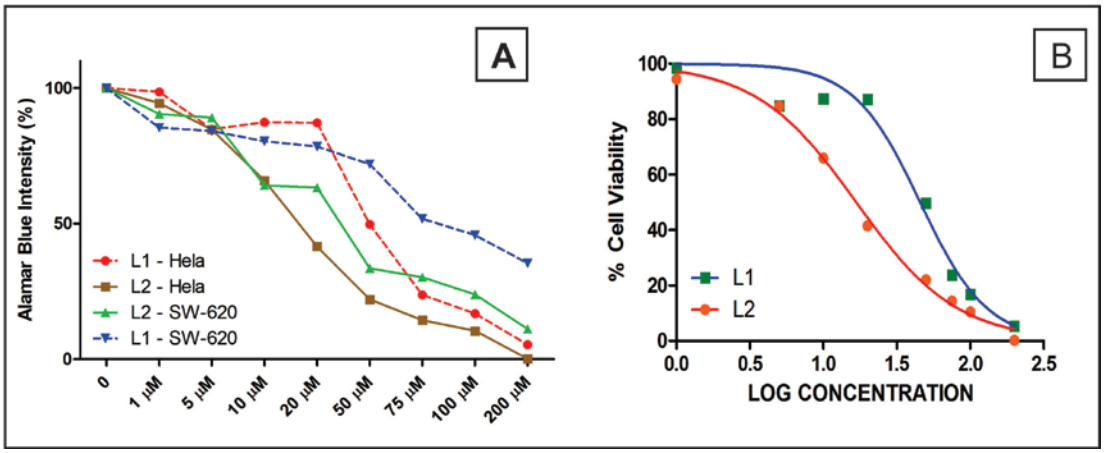




Şekil 5.17. L_2' ve metal kompleksleri için TG ve DTG eğrileri

5.9.Anti kanserojen Özelliklerinin İncelenmesi

Schiff baz türevlerinin HeLa ve SW-620 hücre hatları üzerine sitotoksik etkileri Alamar mavisi reaktifi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.18'de gösterildiği gibi Schiff baz türevlerinden L_1' HeLa ve SW-62 üzerinde düşük sitotoksik etkiye sahip olup IC_{50} değeri sırasıyla 45.6 µM ve 98.9 µM olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan L_2' molekülü ise her iki hücre hattı üzerinde sırasıyla 16.7 µM ve 27.5 µM şeklinde çok düşük IC_{50} değerlerinde sitotoksik etki göstermiştir. *In vitro* hücre kültürü çalışmaları, düşük IC_{50} değerlerine sahip olan L_1 've L_2' nin kolon ve servikal kanserlere karşı umut verici ve ilgi çekici olduğunu gösterdi. L_1 've L_2' nin yüksek antitümör aktivitesi, DNA ve proteinlerle etkileşebilecek hidroksil ve amin gruplarına sahip olmasına bağlanabilir. Ayrıca, L_1' metil grubu içerdiği için etkileşimi kısıtlanır. Daha önce çok sayıda Schiff baz türevli bileşik birçok kanser hücresinin çoğalmasına karşı kullanılmıştır (Li ve ark., 2014; Bhat ve ark., 2015; Wu ve ark., 2016).



Şekil 5.18. Schiff baz türevlerinin HeLa ve SW-620 hücreler üzerine sitotoksik etkileri.
A: Schiff baz türevlerinin rahim kanseri ve kolon kanseri hücrelerinin canlılıkları üzerine etkileri Alamar Mavisi testi ile ölçülmüştür. Schiff baz türevleri HeLa ve SW-620 hücreleri üzerine doza bağımlı olarak sitotoksik etki göstermişlerdir.
B: Schiff baz türevlerinin HeLa ve SW-620 hücrelerindeki IC_{50} değerleri türevlerin konsantrasyonlarının logaritmasının hücre canlılığı üzerine etkilerinin sigmoidal grafiklerinden elde edilmiştir.

Birçok insan kanseri tipine karşı kullanılan kemoterapik bileşiklerin birisi olan Cisplatin, SW-620 için 100 uM'den daha büyük bir IC_{50} değerine sahiptir (Sergent ve ark., 2002). L_1', SW-620 için insan kolon kanseri hücre hattına karşı yaklaşık olarak eşit konsantrasyonda (IC50 = 98 uM) iken L_2' nin cisplatinden 3.6 kat daha toksik olduğu bulunmuştur. Üstelik, L_2' 'nin de HeLa hücrelerine karşı cisplatin'den 2.3 kat fazla sitotoksik olduğu bulundu (Hafiza ve Latifah, 2014).

6. SONUÇLAR

Bu araştırmada yeni üç dişli Asimetrik Schiff Bazları (L_1' and L_2'), onların Zn(II), Ni(II), Cu(II) ve Pb(II) metalleri ile sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ligandların ve komplekslerin yapısal özellikleri elemental analiz, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ESR, fluoresans spektroskopi, XRD ve termal analiz ile aydınlatılmıştır. Schiff baz türevlerinin HeLa ve SW-620 hücre hatları üzerine sitotoksik etkileri Alamar mavisi reaktifi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cu(II) komplekslerinin g_{zz} değeri 2.3'ten küçük olduğu için M-L bağları kovalent karakteri ile uyum içindedir.Schiff Bazı ligandları bozunması 2 basamaktır, fakat metal komplekslerinin bozunması farklı basamaktır.

7.KAYNAKLAR

Ağlamış, A., 2010, N,O Tipi Schiff Bazı Ligandının Sentezi Karakterizasyonu ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi,, *Fırat Universities Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ*.

Akkuş, Ö. N., 1999, Substitüe/Non-substitüe İmin Bileşiklerinin ve Onların Bakır(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktara Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*

Ali, M. A., Mirza, A. H., Iran, M. S. H., Butcher, R. J., Tarafder, M. T. H., Keat, T. B. ve Ali, A. M., 2002, Magnetic, spectroscopic and biological properties of copper(II) complexes of the tridentate ligand, alpha-N-methyl-S-methyl-beta-N-(2-pyridyl)methylenedithiocarbazate(NNS) and the X-ray crystal structure of the [Cu(NNS)I-2] complex, *Transition Metal Chemistry*, 27 (3), 262-267.

Alsalim, T. A., Hadi, J. S., Al-Nasir, E. A., Abbo, H. S. ve Titinchi, S. J. J., 2010, Hydroxylation of Phenol Catalyzed by Oxovanadium(IV) of Salen-Type Schiff Base Complexes with Hydrogen Peroxide, *Catalysis Letters*, 136 (3-4), 228-233.

Atalay, M., 2012, Simyadan Kimyaya, https://mustafaatalay.files.wordpress.com/2012/09/madde-ve-c3b6zellikleri.pdf

Aydınlı Esen., A., 2006, Bazı Schiff bazlarının antimikrobiyal aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Barba, V., Santillan, R. ve Farfan, N., 2005, Dimeric boronates derived from the reaction of Schiff bases and boronic acids, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16 (3a), 449-455.

Basoglu, A., Parlayan, S., Ocak, M., Alp, H., Kantekin, H., Ozdemir, M. ve Ocak, O., 2009, Complexation of metal ions with the novel 2-hydroxy-1-naphthaldehyde-derived diamine Schiff base carrying a macrobicyclic moiety with N2O2S2 mixed donor in acetonitrile-dichloromethane, *Polyhedron*, 28 (6), 1115-1120.

Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, *İstanbul*, İ.Ü. Kimya Fakültesi Yayınları, p.

Bhat, M. A., Lqbal, M., Al-Dhfyan, A. ve Shakeel, F., 2015, Carvone Schiff base of isoniazid as a novel antitumor agent: Nanoemulsion development and pharmacokinetic evaluation, *Journal of Molecular Liquids*, 203, 111-119.

Bilgiç, R., 2008, Schiff Bazlarının Bor Bileşikleri ile Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi*, Ankara.

Birbiçer, N., 1998, Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi* Adana.

Biyik, R., Tapramaz, R. ve Karabulut, B., 2003, EPR study of Cu2+ and VO2+ ions in [NH4H3(C2O4)(2)] center dot 2 H2O single crystals, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, 58 (9-10), 499-502.

Black, D. S. C. a. H., A. J., 1973, Ligand Design and Synthesis, *Coord. Chem. Rev*, 9 (3), 219-274.

Boghaei, D. M. ve Behzad, M., 2005, Synthetic study of symmetrical and unsymmetrical Schiff base complexes of VO(IV) and Mn(III) derived from 2,2 '-diaminobiphenyl, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35 (4), 261-267.

Bozkurt, E., Kartal, I., Karabulut, B. ve Yesilel, O. Z., 2004, EPR studies of Cu2+-doped bis(saccharinato)bis(pyridine)zinc(II) single crystals, *Applied Magnetic Resonance*, 26 (3), 275-282.

Celik, C., Tumer, M. ve Serin, S., 2002, Complexes of tetradentate Schiff base ligands with divalent transition metals, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 32 (10), 1839-1854.

Ceyhan, G., Celik, C., Urus, S., Demirtas, I., Elmastas, M. ve Tumer, M., 2011, Antioxidant, electrochemical, thermal, antimicrobial and alkane oxidation properties of tridentate Schiff base ligands and their metal complexes, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81 (1), 184-198.

Chen, H. S., Li, Z. M. ve Han, Y. F., 2000, Synthesis and fungicidal activity against Rhizoctonia solani of 2-alkyl (alkylthio)-5-pyrazolyl-1,3,4-oxadiazoles (thiadiazoles), *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48 (11), 5312-5315.

Dede, B., 2007, Çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi* Isparta.

Deligönül, N., 2006, Schiff bazı esaslı polimerik metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik, antimikrobik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi,, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi*, Kahramanmaraş.

Di Mauro, E. ve Domiciano, S. M., 1999, Covalent bonding in NH4Br : Cu2+, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60 (11), 1849-1854.

Dudley R.J., H. B. J., 1970, Single-crystal electronic and electron spin resonance spectra of 2,2′-bipyridylbis(hexafluoroacetylacetonato)copper(II), *J.Chem. Soc. Sec A*, 12, 2799-2803.

Duman, H., 2007, 1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi, Yüksek Lisans Tezi,, *Yıldız Tennis Universities*, İstanbul.

Erdemir, S., 2007, Schiff Bazları ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Çukurova Universitesi*, Adana.

Erdenay, D., 2013, Bazı Yeni Tip Asimetrik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi* Konya.

Erk, B., 1975, Doktora Tezi, *Ankara Üniversites*, Ankara.

Forman, S. E., 1964, Synthesis of Oximes, *J. Org. Chem*, 29 (11), 3323-3327.

Gaur, S., Fahmi, N., Agarwal, M. ve Singh, R. V., 2007, Intramolecular phenylborane complexes with monobasic bidentate Schiff bases, *Applied Organometallic Chemistry*, 21 (2), 89-97.

Golcu, A., Tumer, M., Demirelli, H. ve Wheatley, R. A., 2005, Cd(II) and Cu(II) complexes of polydentate Schiff base ligands: synthesis, characterization, properties and biological activity, *Inorganica Chimica Acta*, 358 (6), 1785-1797.

Gopal, N. O., Narasimhulu, K. V. ve Rao, J. L., 2001, EPR and optical absorption studies on VO2+ ions doped in cobalt maleate tetrahydrate single crystals, *Physica B-Condensed Matter*, 307 (1-4), 117-124.

Gürbüz, M., 2006, Geçiş metal komplekslerinin kataliz özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi*, Kahramanmaraş.

Hafiza, W. A. W. N. ve Latifah, S. Y., 2014, Potential implications of GRP58 expression and susceptibility of cervical cancer to cisplatin and thymoquinone-based therapy, *Oncotargets and Therapy*, 7, 1375-1387.

Halli, M. B., Sumathi, R. B. ve Kinni, M., 2012, Synthesis, spectroscopic characterization and biological evaluation studies of Schiff's base derived from naphthofuran-2-carbohydrazide with 8-formyl-7-hydroxy-4-methyl coumarin and its metal complexes, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 99, 46-56.

Hathaway B.J., B. D. E., 1970, *Coord. Chem. Rev*, 5, 143-207.

Ismail, T. M. A., Saleh, A. A. ve El Ghamry, M. A., 2012, Tetra- and hexadentate Schiff base ligands and their Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. Synthesis, spectral, magnetic and thermal studies, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86, 276-288.

Issa, Y. M., Hassib, H. B. ve Abdelaal, H. E., 2009, H-1 NMR, C-13 NMR and mass spectral studies of some Schiff bases derived from 3-amino-1,2,4-triazole, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 74 (4), 902-910.

Işıklan, M., 1997, 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi*, Kırıkkale.

Joseyphus, R. S., Dhanaraj, C. J. ve Nair, M. S., 2006, Synthesis and characterization of some Schiff base transition metal complexes derived from vanillin and L(+)alanine, *Transition Metal Chemistry*, 31 (6), 699-702.

Karabulut, B., Tapramaz, R. ve Bulut, A., 1999, EPR studies of Cu2+ in dl-aspartic acid single crystals, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences*, 54 (3-4), 256-260.

Karabulut B., T. R., Karadag A. , 2008, EPR and optical absorption studies of Cu2+ ions in [ZnPd(CN)4(C4H12N2O2)] single crystals,, *Appl. Magn. Reson*, 35, 239-245.

Karaca, F., 2010, Yeni tip asimetrik Schiff bazları ve geçiş metal komlekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversites*, Adana.

Khalaji, A. D., Rad, S. M., Grivani, G. ve Das, D., 2011, Nickel(II) and copper(II) complexes with an asymmetric bidentate Schiff-base ligand derived from furfurylamine, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103 (2), 747-751.

Kianfar, A. H., Keramat, L., Dostani, M., Shamsipur, M., Roushani, M. ve Nikpour, F., 2010, Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of Ni(II) and Cu(II) unsymmetrical N2O2 Schiff base complexes, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77 (2), 424-429.

Kirpal R., M. S., 2003, ESR of Cu^{2+} doped cadmium (II) formate dihydrate, *J. Phys. Chem. Solids*, 65 (5), 939-948.

Kivelson D., N. R., 1961, ESR Studies on the Bonding in Copper Complexes, , *J. Chem.Phys*, 35

149-155.

Kurşunlu, A. N., 2008, Bazı Klorlu Schiff Bazlarının Sentezi ve İmmobilizasyon Uygulamaları, Yüksek Lisans tezi, *Selçuk Üniversitesi*, *Selçuk Üniversitesi*, Konya.

Li, C. H. ve Chang, T. C., 1990, Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer .1. Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 28 (13), 3625-3638.

Li, P., Niu, M. J., Hong, M., Cheng, S. ve Dou, J. M., 2014, Effect of structure and composition of nickel(II) complexes with salicylidene Schiff base ligands on their DNA/protein interaction and cytotoxicity, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 137, 101-108.

Manimaran, A., Prabhakaran, R., Deepa, T., Natarajan, K. ve Jayabalakrishnan, C., 2008, Synthesis, spectral characterization, electrochemistry and catalytic activities of Cu(II) complexes of bifunctional tridentate Schiff bases containing O-N-O donors, *Applied Organometallic Chemistry*, 22 (7), 353-358.

Mary, P. A. A. ve Dhanuskodi, S., 2001, EPR and optical absorption studies of VO2+ doped L-arginine phosphate monohydrate single crystals - part I, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57 (12), 2345-2353.

Metzler, D. E. a. S., E. E. , 1952, Some Transamination Reactions Involving Vitamin B_6, *J. Am. Chem. Soc*, 74, 979-983.

Modi, C. K., Patel, S. H. ve Patel, M. N., 2007, Transition metal complexes with uninegative bidentate Schiff base - Synthetic, thermal, spectroscopic and coordination aspects, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2), 441-448.

Mohamed, G. G. ve Abd El-Wahab, Z. H., 2003, Salicylidene-2-aminobenzimidazole Schiff base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (1), 347-359.

Nair, A. S. ve Joseyphus, R. S., 2008, Synthesis and characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tridentate Schiff base derived from vanillin and DL-alpha-aminobutyric acid, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 70 (4), 749-753.

Norman, D. W., Edwards, J. P., Vogels, C. M., Decken, A. ve Westcott, S. A., 2002, Synthesis and reactivity of novel Schiff bases containing boronate esters, *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 80 (1), 31-40.

Oskay, E., 1990, *Organik Kimya*, *Ankara*, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, p.

Oskooie, S. H. A., Heravi, M. M., Khosrofar, P. ve Faridbod, F., 2002, New synthesis of [1,3,4] thiadiazolo [2,3-c][1,2,4] triazinone; Transfer of active electron by microwaves, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 177 (10), 2399-2402.

Özelcanat, Ç., 2008, Yeni Tip Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi*, Adana.

Öztürk, N. S., 1998, Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.

Patai, S., 1970,, Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, *New York*, p. 238-247.

Patil, S. A., Unki, S. N., Kulkarni, A. D., Naik, V. H. ve Badami, P. S., 2011, Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with coumarin-8-yl Schiff-bases: Spectroscopic, in vitro antimicrobial, DNA cleavage and fluorescence studies, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (5), 1128-1136.

Pesavento, M. ve Soldi, T., 1983, Spectrophotometric Study and Analytical Applications of the Complexes of Copper(Ii) and Zinc(Ii) with Some Sulfonated Azo Dyes, *Analyst*, 108 (1290), 1128-1134.

Petruccı, R., Harwood, W. , 2000, Genel Kimya, *İstanbul*, Palme Yayıncılık, p.

Phaniband, M. A., Dhumwad, S. D. ve Pattan, S. R., 2011, Synthesis, characterization, antimicrobial, and DNA cleavage studies of metal complexes of coumarin Schiff bases, *Medicinal Chemistry Research*, 20 (4), 493-502.

Sadigova, S. E., Magerramov, A. M., Allakhverdiev, M. A., Alieva, R. A., Chyragov, F. M. ve Vekilova, T. M., 2003, Synthesis and complexing properties of 4-arylthiazolyl-substituted Schiff bases, *Russian Journal of General Chemistry*, 73 (12), 1932-1935.

Sahin, M., Kocak, N., Erdenay, D. ve Arslan, U., 2013, Zn(II), Ni(II), Cu(II) and Pb(II) complexes of tridentate asymmetrical Schiff base ligands: Synthesis, characterization, properties and biological activity, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 103, 400-408.

Saleh, A. A., 2005, Synthesis and spectroscopic studies of novel mononuclear complexes of cyclic and acyclic Schiff-base derivatives of tridentate and tetradentate coordination with some bivalent transition metal ions, *Journal of Coordination Chemistry*, 58 (3), 255-270.

Saydam, S., Yılmaz, E. , 2000, Synthesis and Characterization of New Thiazole Schiff Base Complexes of Co(II), Cu(II) and Ni(II), *F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Dergisi*, 2, 193-199.

Schiff, H., 1864, Eine neue Reihe organischer Basen, Annalen der Chemie und Pharmacie, *Mittheilungen aus dem Universitatslaboratorium in Pisa:*, p. 118-119.

Selvi, C. ve Nartop, D., 2012, Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, 165-171.

Serbest, K., Kayi, H., Er, M., Sancak, K. ve Degirmencioglu, I., 2008, Ni(II), Cu(II), and Zn(II) Complexes of Tetradentate Schiff Base Containing Two Thiadiazoles Units: Structural, Spectroscopic, Magnetic Properties, and Molecular Modeling Studies, *Heteroatom Chemistry*, 19 (7), 700-712.

Sergent, C., Franco, N., Chapusot, C., Lizard-Nacol, S., Isambert, N., Correia, M. ve Chauffert, B., 2002, Human colon cancer cells surviving high doses of cisplatin or oxaliplatin in vitro are not defective in DNA mismatch repair proteins, *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, 49 (6), 445-452.

Serindağ, O., 2009, Metaller ve Tıbbi Anorganik Kimya. *II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*. Elazığ, Fırat Üniversitesi.

Shebl, M., Khalil, S. M. E., Ahmed, S. A. ve Medien, H. A. A., 2010, Synthesis, spectroscopic characterization and antimicrobial activity of mono-, bi- and tri-nuclear metal complexes of a new Schiff base ligand, *Journal of Molecular Structure*, 980 (1-3), 39-50.

Singh, R. V. ve Biyala, M. K., 2006, Structural studies with antimicrobial and antifertility activity of a monofunctional bidentate ligand with its boron(III), palladium(II), and platinum(II) complexes, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 181 (6), 1477-1491.

Şener, K., 1999, "Bazı tridentat Schiff bazları ve geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve anti mikrobiyal özelliklerinin incelenmesi",

Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü Maim Universities Fen Bilinear Enstitüsü*, Kahramanmaraş.

Tas, E., Kilic, A., Konak, N. ve Yilmaz, I., 2008, The sterically hindered salicylaldimine ligands with their copper(II) metal complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features, *Polyhedron*, 27 (3), 1024-1032.

Tuna, S., 2010, Aromatik İmin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.

Ulusoy, M., Karabiyik, H., Kilincarslan, R., Aygun, M., Cetinkaya, B. ve Garcia-Granda, S., 2008, Co(II) and Cu(II) Schiff base complexes of bis(N-(4-diethylamino-2-methylphenyl)-3,5-di-tert-butylsalicylaldimine): Electrochemical and X-ray structural study, *Structural Chemistry*, 19 (5), 749-755.

Unaleroglu, C., Temelli, B. ve Hokelek, T., 2001, Conformational and structural analysis of N-N '-bis (4-methoxybenzylidene)ethylenediamine, *Journal of Molecular Structure*, 570 (1-3), 91-95.

Urus, S., Dolaz, M. ve Tumer, M., 2010, Synthesis and Catalytic Activities of Silica-Supported Multifunctional Azo-Containing Schiff Base Complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II), *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20 (4), 706-713.

Urus, S., Ozdemir, M., Ceyhan, G. ve Tumer, M., 2012, Chemically Modified Silica-Gel With an Azo-Schiff Ligand and Its Metal Complexes With Cu(II), Co(II), Ni(II) and Mn(II): Applications as Catalysts on the Oxidation of Cyclohexane Under Microwave Power, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 42 (3), 382-391.

Urus, S., Purtas, S., Ceyhan, G. ve Tumer, F., 2013, Solid phase extraction of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Cr(III) with syringe technique using novel silica-supported bis(diazoimine) ligands, *Chemical Engineering Journal*, 220, 420-430.

Wu, X. L., He, C. L., Wu, Y. D. ve Chen, X. S., 2016, Synergistic therapeutic effects of Schiffs base cross-linked injectable hydrogels for local co-delivery of metformin and 5-fluorouracil in a mouse colon carcinoma model, *Biomaterials*, 75, 148-162.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hatice KORKMAZ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Eğirdir 29.05.1990
Telefon : 0553 366 37 21
Faks :
e-mail : haticekorkmaz.32@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	**Eğirdir Anadolu Lisesi**	**2008**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi**	**2012**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilimdalı**	**2012-**
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER